

HANDBUCH DER EXPERIMENTALPHYSIK

W. SCHOTTKY – H. ROTHE
H. SIMON

GLÜHELEKTRODEN UND TECHNISCHE ELEKTRONENRÖHREN

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
LEIPZIG


UNIVERSITY OF IOWA
3 1858 042 522 064

X

HANDBUCH DER EXPERIMENTALPHYSIK

UNTER MITWIRKUNG VON

G. ANGENHEISTER-Potsdam, E. v. ANGERER-Jena, E. BACK-Tübingen, G. BAKKER-den Haag, A. BECKER-Heidelberg, H. BENNDORF-Graz, K. F. BOTTLINGER-Neubabelsberg, P. W. BRIDGMAN-Cambridge (Mass.), P. CERMAK-Gießen, C. CRANZ-Berlin, A. DEFANT-Innsbruck, EMDEN-München, A. EUCKEN-Breslau, L. FÖPPL-München, W. GAEDE-Karlsruhe, R. GANS-Königsberg, W. GERLACH-Tübingen, P. GOERENS-Essen, F. HARMS-Würzburg, P. HARTECK-Breslau, K. HERZFELD-Baltimore, G. HOFFMANN-Königsberg i. Pr., L. HOLBORN-Charlottenburg, L. HOPF-Aachen, G. JAFFÉ-Gießen, G. JOOS-Jena, F. KIRCHNER-München, A. KÖNIG-Jena, O. KNOBLAUCH-München, F. KOHLRAUSCH-Graz, F. KOSSMAT-Leipzig, F. KRÜGER-Greifswald, R. LADENBURG-Berlin, M. v. LAUE-Berlin, P. LENARD-Heidelberg, H. LENZ-München, A. LINDH-Lund, A. LOSCHGE-München, W. MEINARDUS-Göttingen, G. MIE-Freiburg i. Br., G. MIERDEL-Greifswald, C. MÜLLER-Charlottenburg, P. NIGGLI-Zürich, E. H. OTT-München, J. OTTO-Berlin-Charlottenburg, L. PRANDTL-Göttingen, H. ROTHE-Berlin, G. SACHS-Berlin, L. SCHILLER-Leipzig, FERD. SCHMIDT-Heidelberg, W. SCHOTTKY-Berlin-Siemensstadt, H. SCHULZ-Berlin-Lichterfelde, W. SCHUMANN-München, E. SCHWEIDLER-Wien, R. SEELIGER-Greifsweld, H. SIMON-Berlin, J. STARK-Ullersricht, R. TOMASCHEK-Marburg, S. VALENTINER-Clausthal, L. VEGARD-Oslo, E. WARBURG-Charlottenburg, v. WARTENBERG-Danzig, E. WIECHERT-Göttingen, W. WIEN-München.

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND **F. HARMS**
MÜNCHEN WÜRZBURG

UNTER MITARBEIT VON

H. LENZ
MÜNCHEN

BAND 13
2. TEIL



1928
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
LEIPZIG

PHYSIK DER GLÜHELEKTRODEN

VON

PROF. DR. W. SCHOTTKY UND DR. ING. H. ROTHE

MIT 55 ABBILDUNGEN

HERSTELLUNG DER GLÜHELEKTRODEN

VON

DR. RER. TECHN. H. SIMON

MIT 36 ABBILDUNGEN

TECHNISCHE ELEKTRONENRÖHREN UND IHRE VERWENDUNG

VON

DR. ING. H. ROTHE

MIT 88 ABBILDUNGEN



1928
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
LEIPZIG

Inhaltsverzeichnis.

Teil I. Physik der Glühelektroden.

Von W. SCHOTTKY und H. ROTHE.

Sechstes Kapitel. Thermionische Wärmeeffekte.

Siebentes Kapitel. Beziehungen zu Voltaspannung und Thermoelektrizität

Achtes Kapitel. Fremdatome an der Oberfläche.

Neuntes Kapitel. Verhalten komplexer Substanzen.

Zehntes Kapitel. Bewegung der Elektronen im Vakuum.

Elftes Kapitel. Bild- und Atomkraftfeld.

Zwölftes Kapitel. Schwankungserscheinungen.

Teil II. Herstellung von Glühelektroden.

Von H. Simon.

Erstes Kapitel. Die verschiedenen Arten der Glühkathoden und ihre Herstellung.

Zusammenstellung der wichtigsten Bezeichnungen und Symbole.

Teil I.

Q, L	Wärmemenge.
A	Arbeit.
U	Gesamtenergie eines Systems.
F	innere freie Energie eines Systems.
G	Gibbsches thermodynamisches Potential.
μ	Chemisches Potential.
$\mu^{(g)}$	Chemisches Potential idealer Gase.
$\mu_i^{(g)}$	inneres chemisches Potential der Moleküle idealer Gase.
$\mu^{(f)}$	Chemisches Potential des Fermi-Gases.
$\mathfrak{K}$	Arbeitskoeffizient ohne elektrisches Glied.
$[\mathfrak{K}]$	Arbeitskoeffizient mit elektrischem Glied.
$\boldsymbol{\mathfrak{K}}$	Normalanteil des Arbeitskoeffizienten ohne elektrisches Glied.
$[\boldsymbol{\mathfrak{K}}]$	Normalanteil des Arbeitskoeffizienten mit elektrischem Glied.
S	Entropie.
R	allgemeine Gaskonstante.
T	abs. Temperatur (°K).
V	Volumen.
p	Druck.
c	Konzentration (Mol/cm^3).
M	Masse pro Mol.
m	Masse eines Teilchens z. B. eines Elektrons.
n	Teilchenzahl.
ν	Äquivalentzahl.
C_p, C_v	spezifische Wärme pro Mol.
k	Boltzmannsche Konstante.
h	Plancksches Wirkungsquantum.
$\ln \Gamma$	chemische Konstante idealer Gase.
φ	elektrisches Potential, speziell im Dampfraum.
Φ	elektrisches Potential, spez. fester und flüssiger Phasen.
$\mathfrak{E}$	elektrische Feldstärke.
ε	Ladung pro Mol Teilchen.
F	Faraday Zahl.
N	Loschmidtsche Zahl.
e	Elementarladung.
s	Teilchenströmung ($Mol/cm^2 sec$).
i	Stromstärke (Amp/cm^2).
A	universelle Konstante der Emissionsgleichung.

𝔄 individuelle Konstante der Emissionsgleichung.
b Austrittsarbeit (Grad).
ψ Austrittsarbeit (Volt).
u, v, w Geschwindigkeitskomponenten.
N Zahl von Fremdatomen pro cm^2 einer Glühoberfläche.
Θ prozentuale Fremdatom-Bedeckung.
e Basis der natürlichen Logarithmen.

Teil III.

I Gleichstrom.
E Gleichspannung.
E_a Anodengleichspannung.
E_g Gittergleichspannung.
E_s Sättigungsspannung.
E_{st} Steuerspannung.
ℑ Wechselstrom } Amplitude oder Effektivwert.
𝔈 Wechselspannung } Amplitude oder Effektivwert.
i Wechselstrom. } Momentanwert.
e Wechselspannung. } Momentanwert.
i Momentanwert einer Überlagerung von Gleich- und Wechselströmen
e Momentanwert einer Überlagerung von Gleich- und Wechselspannungen
i_a Momentanwert des gesamten Anodenstromes.
D Durchgriff.
S Steilheit.
R rein ohmscher Widerstand.
R_i innerer Widerstand von Rohren.
ℜ komplexer Wechselstromwiderstand.
V Spannungsverstärkungsgrad.
W Leistungsverstärkungsgrad.
𝔎 Rückkopplungsfaktor.

ERSTER TEIL.

Physik der Glühelektroden.

Von

W. SCHOTTKY und H. ROTHE.

Erstes Kapitel.

Problemstellung.

Das im folgenden behandelte Gebiet der Thermionik kann in erheblichem Umfange, sofern es wirklich wissenschaftlich fundiert ist, als ein Ausschnitt aus dem großen Gebiet der Elektro-Thermodynamik aufgefaßt werden, einer Disziplin, die alle thermischen Zustände und Veränderungen materieller Systeme umfaßt, in denen elektrische Felder und elektrische Ladungen eine Rolle spielen. Da die Materie aus positiv und negativ geladenen Teilchen besteht, ist das Anwendungsgebiet der Elektro-Thermodynamik sehr umfassend, behandelt sie doch außer der Thermionik die Theorie der elektrolytischen Vorgänge und der galvanischen Elemente, die Grenzschichtverhältnisse, die bei der Elektroosmose und Elektrokinese in Betracht kommen, sowie endlich die thermische Wirkung elektrischer und magnetischer Felder; also Thermo-, Pyro- und Piëzo-Elektrizität und Thermomagnetismus.

Die Hauptaufgabe der hier ausschließlich behandelten Thermionik ist die Untersuchung des Austritts elektrischer Ladungen aus einem heißen Körper in das Vakuum, also thermodynamisch die Aufstellung der Gleichgewichtsbedingungen zwischen einem Bodenkörper und seinem aus Elektronen, Ionen, in einzelnen Fällen auch aus neutralen Teilchen bestehenden Dampf, sowie die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen dieses Dampfes über dem Bodenkörper unter verschiedenen äußeren Bedingungen. Mit den dabei entwickelten Methoden läßt sich auch gleichzeitig die thermische Ionisation von Gasen behandeln. Da sich jedoch unter Laboratoriumsverhältnissen die Gleichgewichtskonzentrationen nicht direkt bestimmen lassen, sondern nur (durch Strommessungen) die Anzahl der geladenen Teilchen, die den Bodenkörper verlassen, ist ferner die Beziehung zwischen Konzentrationen und Teilchenströmungen aufzustellen. Neben dieser Untersuchung der Übergänge von Teilchen aus einer Phase in die andere, spielen bei manchen Problemen auch die Gleichgewichte und Arbeits- und Wärmeeffekte bei Vorgängen innerhalb einer Phase eine Rolle, also z. B. bei Ausdehnung, oder Er-

wärmung eines elektrisch geladenen Dampfes oder seiner Überführung auf anderes Potential. Enge Zusammenhänge bestehen auch mit den thermoelektrischen Erscheinungen.

Das Verhalten der aus der Oberfläche ausgetretenen Teilchen, speziell der Elektronen im Vakuum — also die Geschwindigkeitsverteilungs- und Raumladungsfragen — fällt natürlich außerhalb des Rahmens der thermodynamischen Betrachtungsweise, läßt sich aber bekanntlich mit einfachen Ansätzen hinreichend exakt behandeln. Ein schwieriges Grenzgebiet, für das uns noch keine exakten Methoden zur Verfügung stehen, ist das hier auch zu besprechende Phänomen der durch starke Felder erzwungenen Elektronenentladung und die Bildkrafttheorie.

Da die verwendete Behandlungsweise stets nur die Mittelwerte aller Vorgänge angibt, ohne Rücksicht auf die um diesen Mittelwert auftretenden Schwankungserscheinungen zu nehmen, hat sich ein gesondertes Kapitel mit diesen zu befassen (Schrot- und Funkeleffekt).

Zweites Kapitel.

Geschichtlicher Rückblick.

Die Tatsache, daß ein in Luft glühender Metallkörper nicht imstande ist, eine positive oder negative Ladung aufrecht zu erhalten, ist schon seit fast 200 Jahren bekannt. Jedoch gelang es den Forschern, die sich mit diesem Problem beschäftigten, bis zum Anfang dieses Jahrhunderts nicht, die Mannigfaltigkeit der dabei auftretenden Erscheiungen zu klären und theoretisch zu deuten[1]). Erst im Jahre 1901 konnte O. W. Richardson[2]), der Begründer und äußerst fruchtbare Förderer der Thermionentheorie, gestützt auf die Elektronentheorie der metallischen Leitfähigkeit von J. J. Thomson, Riecke und Drude, seine grundlegende Arbeit über die Elektronenemission glühender Drähte veröffentlichen. Um diese von Edison an Glühlampendrähten im Vakuum beobachteten Erscheinungen verständlich zu machen und gesetzmäßig zu erfassen, benutzt er das Bild eines im Metall eingeschlossenen Gases, das von den Metallelektronen gebildet wird und mit zunehmender Temperatur immer stärkere translatorische Bewegung erhält und sich nach außen auszudehnen strebt, so daß einzelne dieser Elektronen aus dem Metall austreten, durch äußere angelegte Felder

[1]) Literaturverzeichnis dieser älteren Arbeiten siehe z. B. O. W. Richardson, Glühelektroden, Handbuch der Radiologie Bd. IV, 3; Leipzig 1927.

[2]) O. W. Richardson, Proc. Cambridge Phil. Soc. 11, 286, 1901 und Phil. Trans. A 201, 497, 1903.



abgefangen und durch das Vakuum hindurch abtransportiert werden können. Was die größte Zahl der Elektronen am Entweichen hindert, ist ein Potentialunterschied zwischen dem Inneren und Äußeren des Metalls, den nur wenige mit ihrer thermischen Eigenenergie zu überwinden vermögen. Dieser Potentialunterschied beträgt nämlich, wie sich experimentell unter Zugrundelegung der RICHARDSONschen Formel ergibt, 1—5 Volt; während die mittlere thermische Energie eines Elektrons, das sich wie ein ideales Gasatom verhält, nach der kinetischen Gastheorie nur etwa einer Spannung von 0,03 Volt bei Zimmertemperatur und 0,17 Volt bei 2000° K entspricht.

Diese spezielle Vorstellung und die daraus abgeleitete berühmte RICHARDSONsche Formel für die Elektronenemission hat sich nun im Laufe der weiteren Jahre als sehr fruchtbar erwiesen, obgleich sich ziemlich bald herausstellte, daß die einfache Vorstellung des „freien Elektronengases" unmöglich aufrecht erhalten werden konnte. So setzten denn schon früh die Versuche ein, die Emissionsgesetze auf rein thermodynamischem Wege abzuleiten und überhaupt zu untersuchen, was sich thermodynamisch über das ganze Gebiet der Thermionik, zu dem auch die Untersuchungen über die Emission positiver Ionen, die thermische Ionisation eines Gases usw. gehören, aussagen läßt. Der erste Thermionen-Thermodynamiker ist H. A. WILSON, der die Clausius-Clapeyronsche Gleichung auf die Verdampfung der Elektronen anwandte und zu einer der RICHARDSONschen ähnlichen Formel gelangte[1]). In ein ganz neues Stadium trat die Frage, als es gelang, die „chemische Entropiekonstante" idealer Gase (O. SACKUR[2]) und H. TETRODE[3])), und damit auch der Elektronen und Ionen im Dampfzustand zu berechnen. Um dieselbe Zeit stellte auch O. W. RICHARDSON[4]) wiederum als erster die neue, in der Temperaturabhängigkeit quadratische Form der Emissionsgleichung auf, die von der Vorstellung des Elektronengases unabhängig ist, und berechnete die Proportionalitätskonstante dieser Gleichung auf Grund quantenstatistischer Überlegungen als universelle und materialunabhängige Konstante. Trotz nicht ganz zutreffender Annahmen erhielt er dabei einen dem richtigen ziemlich nahe kommenden Wert. Jedoch erst durch M. v. LAUE[5]) wurde 1918 unter Benutzung der Entropiekonstanten idealer Gase eine allgemeine Elektronendampfdruckformel aufgestellt, die durch

---

[1]) H. A. WILSON, Phil. Trans. A **202**, 258, 1903.
[2]) O. SACKUR, Ann. d. Phys. **36**, 598, 1911 u. ebenda **40**, 67, 1913.
[3]) H. TETRODE, Ann. d. Phys. **38**, 434, 1912.
[4]) O. W. RICHARDSON, Phil. Mag. **28**, 633, 1914.
[5]) M. v. LAUE, Jahrb. d. Radioakt. **15**, 257, 1918.

ihre Ableitung die volle thermodynamische Deutung aller Glieder erkennen ließ. Die Weiterbildung dieser Methode („μ-Thermodynamik") und vor allem ihre Anwendung auch auf die Verdampfung von Ionen und neutralen Molekülen unter Benutzung des Zusammenhanges zwischen den Austrittsarbeiten dieser verschiedenen Molekeln und der Ionisierungsarbeit neutraler Moleküle erfolgte dann im wesentlichen durch W. SCHOTTKY[1]), der auch konform mit einer etwas früher erschienenen Arbeit von J. EGGERT[2]) die Behandlung des Ionisationsgleichgewichts in heißen Gasen skizzierte. Später wurde diese Frage von M. N. SAHA[3]) unter besonderer Anwendung auf astronomische Probleme ausführlich wenn auch noch nicht streng behandelt. Trotzdem diese Arbeiten schon die Grundlagen der Thermionentheorie enthielten und diese auch zum Teil vollständig durchgebildet hatten, entstand vor allem in den letzten Jahren eine umfangreiche Diskussion über die richtige Form und Ableitung der Emissionsgleichung — es seien die weiter unten noch zitierten Arbeiten von P. W. BRIDGMAN, S. DUSHMAN, N. v. RASCHEVSKY, O. W. RICHARDSON, R. C. TOLMAN, H. A. WILSON und anderen genannt — wobei allerdings zum Teil nicht die richtige Problemstellung gefunden wurde, so daß die Ergebnisse unter sich in Widerspruch stehen und zeigen, daß unter ganz bestimmten Vernachlässigungen und Annahmen die verschiedensten Formen der Emissionsgleichung erhalten werden können. In einer 1925 erschienenen Arbeit versuchte W. SCHOTTKY[4]) diese Problemstellung allgemein zu kennzeichnen und unter Benutzung der „μ-Thermodynamik" eine eingehende Diskussion aller Glieder der allgemeinen Emissionsgleichung zu geben.

Dieser theoretischen Entwicklung der Thermionik voran und parallel gingen die experimentellen Versuche über die Thermionenemission und die damit verbundenen Erscheinungen. Reiches experimentelles Material wurde zu diesen Fragen von O. W. RICHARDSON, A. WEHNELT und deren Schülern und anderen erbracht, vor allem aber von J. LANGMUIR und seiner Schule, besonders was den Einfluß von Fremdatomen an der Oberfläche glühender Körper betrifft. Es liegt jedoch in der Natur der Thermionenemission, daß diese experimentellen Ergebnisse bisher keinen Entscheid über viele strittigen Fragen — vor allem was die richtige Form der Emissionsgleichung anbetrifft — geben konnten,

---

[1]) W. SCHOTTKY, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 529, 1919; Ann. d. Phys. 62. 113, 1920.

[2]) J. EGGERT, Phys. ZS. 20, 579, 1919.

[3]) M. N. SAHA, ZS. f. Phys. 6, 40, 1921.

[4]) W. SCHOTTKY, ZS. f. Phys. 34, 645, 1925.

da die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Emission die exakte Bestimmung einzelner Glieder in der Emissionsgleichung, auf die es im wesentlichen bei den Untersuchungen ankommt, außerordentlich erschwert und bisher noch unmöglich macht.

Die im folgenden gegebene Darstellung des heutigen Standes der theoretischen wie experimentellen Thermionik wird sich im wesentlichen der Sprache der „μ-Thermodynamik" bedienen. Arbeiten der letzten Jahre, die über die in dieser Form darstellbaren Resultate nicht hinausgehen, werden nur kürzere Erwähnung finden; jedoch soll versucht werden, in Zitaten und Hinweisen möglichste Vollständigkeit zu erreichen.

Drittes Kapitel.

Methodik der thermodynamischen Behandlung[1]).

§ 1. Thermodynamik elektrisch neutraler Systeme.

Da sich bei allen Fragen der thermischen Elektronen- und Ionenemission die thermodynamische Behandlung als brauchbarster Leitfaden auch durch das experimentelle Material erweist, sei es gestattet, hier einiges über die im folgenden verwandte Methodik voranzuschicken.

Die Hauptaufgabe der thermodynamischen Thermionik ist es zunächst, die Gleichgewichtskonzentration c eines elektrisch geladenen Dampfes über seiner festen oder flüssigen Phase zu bestimmen, wobei unter der Konzentration die Anzahl der Mole eines Stoffes, speziell eines Dampfes, in der Volumeneinheit verstanden werden soll. Ist diese Aufgabe gelöst, so können daraus unter gewissen meist hinreichend erfüllten Bedingungen die beobachtbaren Effekte, z. B. der Emissionsstrom bei der Verdampfung von Elektronen, der dabei auftretende Wärmeumsatz usw. leicht abgeleitet werden.

Was zunächst die Terminologie unserer Behandlung betrifft, so sind die Symbole, die für die einzelnen Größen gebraucht werden, außer an der Stelle, an der sie zum erstenmal auftauchen, noch am Anfang des Artikels in einer Tafel zusammengestellt und definiert. Dabei werden im allgemeinen alle Angaben auf molare Einheiten bezogen, da dann alle Formeln besonders einfach werden. Wenn im folgenden von einem „System" die Rede ist, so sei darunter eine Anhäufung materieller Teilchen verstanden; ein solches System kann dabei aus beliebig viel Phasen bestehen, wobei sich diese durch verschiedene Teilchenzusammensetzung, durch verschiedenen Zustand der Teilchen

[1]) Ein Verzeichnis der benutzten Symbole siehe auf S. IX.

oder dergleichen voneinander unterscheiden können. Dabei wird angenommen, daß die einzelnen Phasen entweder im Gleichgewicht miteinander stehen, oder daß durch fingierte absolut starre und abschirmende Wände jeglicher Wirkungsaustausch zwischen ihnen gehemmt sei. Die Teilchen, aus denen ein solches System besteht, können der verschiedensten Natur sein, wir verstehen darunter Atome oder Atomgruppen (Moleküle), Elektronen, ein- oder mehrwertige positive oder negative Ionen oder dergleichen. Wenn also von Teilchen schlechthin die Rede ist und nicht besondere Einschränkungen gemacht sind, so gelten die betreffenden Überlegungen im gleichen Maße für alle möglichen dieser verschiedenen Teilchenarten. Was die Festsetzung der Vorzeichen betrifft, so gehen wir von folgender Form des ersten Hauptsatzes aus:

$$dU = \mathfrak{d}A + \mathfrak{d}Q.$$

Es ist dann eine Wärmemenge $\mathfrak{d}Q$ bzw. eine Arbeit $\mathfrak{d}A$, die von außen in ein System hineingesteckt wird und dessen Gesamtenergie U erhöht, positiv, speziell ist die Volumenarbeit

$$\mathfrak{d}A = -p\,dV$$

da bei einer positiven Volumenänderung dV vom System Arbeit geleistet und nur bei negativer Volumenänderung aufgenommen wird.

Da wir uns bei einer allgemeinen Behandlung unseres Problems von vornherein von einschränkenden Voraussetzungen — wie z. B. Annahme eines idealen Elektronengases im Metallinnern oder Anordnung der Elektronen im Kristallgitter ohne eigene Energie usw. — frei halten müssen, so stehen zur Lösung unserer Aufgabe nur zwei Behandlungsarten zur Verfügung: die rein statistische und die thermodynamische Behandlungsweise. Trotzdem wir uns im folgenden soweit als möglich der thermodynamischen Behandlung bedienen werden, so soll doch, soweit dies in wenigen Sätzen möglich ist, zunächst ein Einblick in die statistische Methode gegeben werden.

Die rein statistischen Methoden sind in den letzten Jahren hauptsächlich von C. G. Darwin und R. H. Fowler[1]) auf neuer Grundlage ausgebildet und auf einfachere Probleme angewendet worden. Die Frage des chemischen Gleichgewichts, d. h. die Frage der Verteilung der stofflichen Bestandteile auf die verschiedenen Phasen eines Systemes, wird dabei in folgender Weise behandelt: es wird zunächst festgestellt, in welche kleinsten voneinander unabhängigen Teilchengruppen (Mole-

[1]) C. G. Darwin u. R. H. Fowler, Phil. Mag. 44, 450 u. 823, 1922 und ebenda 45, 1, 1923. Vgl. hierzu W. Schottky, Ann. d. Phys. 78, 434. 1925.



küle) das System zerlegt werden kann, und wie sich diese Moleküle auf die betrachteten Phasen verteilen lassen. Da außer der Verteilung auf die verschiedenen Phasen jedes Molekül auch eine Reihe diskreter Eigenenergiezustände (Quantenzustände) einnehmen kann, die für die betreffende Art charakteristisch und mit gewissen „a priori Gewichten" belegt sind, so sind insgesamt bei gegebenen äußeren Bedingungen — Volumen, Energie usw. — eine ganz bestimmte Menge verschiedener mit einem Gewichtsfaktor versehener Verteilungszustände möglich („weighted complexions"). Das Gesamtbild ist schließlich dadurch gegeben, daß jeder Konzentrationszustand, der also einer bestimmten Verteilung der Moleküle auf die verschiedenen Phasen eines Systems entspricht, mit derjenigen Häufigkeit vorkommt, die der durch ihn repräsentierten Zahl von bewerteten Komplexionen entspricht. Es kann so, wenn die Art und der Wert der bei den gegebenen äußeren Bedingungen möglichen Komplexionen berechnet wird, die mittlere Verteilung irgendwelcher Elementarteilchen auf die verschiedenen Phasen eines Gleichgewichtssystems bestimmt werden. Darüber hinaus sind mit Hilfe dieses Ansatzes auch die Häufigkeiten aller nicht der mittleren Verteilung entsprechenden Zustände, d. h. die mittleren Schwankungen aller beobachtbaren Größen zu berechnen. Voraussetzung für diese Behandlungsweise ist, daß es möglich ist, ohne allzu große Idealisierung die Zerlegung des Systems in voneinander unabhängige Teilchengruppen durchzuführen und alle möglichen Energiezustände zu erfassen, was bei Systemen mit komplizierten Wechselwirkungen zwischen den Elementarteilchen, wie z. B. bei den Metallen, bei denen diese Rechnung gerade das größte Interesse besitzt, zu außerordentlich schwierigen Zusammenhängen führt. Ferner hat die Methode den Nachteil, daß gewisse Rechenoperationen, die auf bekannten Eigenschaften von Systemen mit großen Teilchenzahlen beruhen, immer von neuem in der Durchführung auftreten. In einfacheren Fällen haben allerdings ähnliche statistische Ansätze wichtige Ergebnisse gebracht, wie die Arbeiten von O. Sackur, H. Tetrode[1]) und Ehrenfest und Trkal[2]) zeigen, die auf diese Weise die Entropie und die Gleichgewichtszustände idealer Gase berechnen konnten.

Während die hier skizzierte rein statistische Behandlungsweise mit Vorstellungen und Formeln operiert, die die Gesamtheit der in dem kombinierten System möglichen Zustände gleichzeitig ins Auge fassen, ermöglicht die thermodynamische Behandlungsweise eine Vereinfachung, welche die statistischen Methoden, soweit sie überhaupt dabei benutzt

[1]) Bereits auf S. 5 zitiert.

[2]) Ehrenfest u. Trkal: Proc. Amsterdam **23**, 162, 1920.

werden, auf ein wesentlich vereinfachtes Problem zurückführt. Es läßt sich, zunächst allerdings nur für Teilchen, die keine Fernwirkungen (z. B. elektrischer Art) aufeinander ausüben, zeigen, daß man alle die Verteilung der vorhandenen Stoffe betreffenden Fragen (Verdampfung, Ergebnis chemischer Reaktionen usw.) auf Grund von Untersuchungen beantworten kann, die sich nur auf die Eigenschaften der einzelnen Phasen beziehen. Hier hat dann erst gegebenenfalls die Statistik einzusetzen.

Als Hilfsmittel für eine derartige thermodynamische Vereinfachung dient die von GIBBS und HELMHOLTZ eingeführte Bedingung, daß im Verteilungsgleichgewicht die Arbeit bei der Überführung von Teilchen aus einer Phase M′ in die andere M″ Null ist. Bezeichnen wir den Arbeitskoeffizienten bei solcher Umsetzung, das ist also die bei der Überführung von 1 Mol der Teilchen zu leistende Arbeit, mit $\mathfrak{K}$, so lautet diese GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichgewichtsbedingung

$$\mathfrak{K} = 0 \tag{1}$$

Eine solche Bedingung gilt für jede Teilchensorte, die ungehindert in die andere Phase übertreten kann.

Von der hier auftretenden chemischen Arbeit $\mathfrak{K}$ läßt sich nun zeigen, daß sie sich beim Fehlen von Fernwirkungen in zwei Glieder, die GIBBSschen chemischen Potentiale μ der betreffenden Teilchensorte in den beiden Phasen, zerlegen läßt ($\mathfrak{K} = \mu'' - \mu'$), wobei μ'' und μ' nur einzeln von den beiden Phasen abhängen. Damit ist in der Tat die Aufgabe auf die Untersuchung der (in den μ verkörperten) thermodynamischen Eigenschaften der Einzelphasen zurückgeführt, und soweit statistische Betrachtungen zu Hilfe genommen werden, brauchen sie sich nur auf die Ermittlung eben dieser chemischen Potentiale der verschiedenen Stoffe in den beiden Phasen M′ und M″ zu beziehen.

Es sei hier noch angemerkt, daß in Fällen, wo die zu betrachtende Umsetzung nicht in dem Übergang von Teilchen aus einer in die andere Phase, sondern in einer allgemeinen chemischen Reaktion besteht, die Gleichgewichtsbedingung für jede ungehinderte Reaktion lautet:

$$\mathfrak{K} = \Sigma \nu \mu = 0, \tag{2}$$

wobei die Summe über alle beteiligten Molekülarten (in einer oder mehreren Phasen) zu erstrecken ist; ν bedeutet hierbei die positiv oder negativ einzusetzende Zahl der Mole, mit der jeder Stoff in die Reaktionsgleichung eingeht.

Mit $\mathfrak{K}$ oder μ hängen auch die Wärmewirkungen der betreffenden Reaktion in einfacher Weise zusammen (Kap. 3, § 3); spezifische Wärmen

und Volumänderungen lassen sich aus den Beiträgen der einzelnen Phasen zusammensetzen und durch die Veränderungen der μ ausdrücken. Es hat also diese Einzelphasen-Thermodynamik (spezieller: μ-Thermodynamik) besondere Vorzüge vor der Statistik und der ohne solche Zerlegung arbeitenden „Reaktionsthermodynamik" bei der Behandlung von Systemen, deren Teilchen keine Fernwirkungen aufeinander ausüben.

§ 2. Thermodynamik elektrischer Systeme.

Die Übertragung dieser zweckmäßigen und bei richtiger Deutung der chemischen Potentiale auch anschaulichen thermodynamischen Methode auf Systeme, in denen sich Umsetzungen elektrisch geladener Teilchen abspielen, begegnet leider gewissen Schwierigkeiten. Haben wir ein glühendes Metall, das Elektronen und überdies vielleicht positive Ionen und neutrale Teilchen in das angrenzende Vakuum entsendet, so ist zwar, bei passender Abgrenzung dieses Systems, immer noch ein thermisches Gleichgewicht denkbar, indem jede Teilchenart im Vakuum mit einer gewissen (hier von Ort zu Ort variierenden) Gleichgewichtskonzentration vertreten ist; aber es scheint nicht mehr möglich zu sein, ein solches Problem mit den Methoden einer Einzelphasen-Thermodynamik zu behandeln. Denn die Kräfte, die von geladenen einzelnen Teilchen ausgeübt werden, sind Fernkräfte, sie greifen über die unmittelbare Nachbarschaft hinaus. Untersuchen wir das Verhalten eines kleinen materiellen Systemteiles, z. B. im Dampfraum, so sehen wir es beeinflußt durch die Größe und Verteilung sämtlicher innerhalb des Systems angeordneter und unter Umständen auch noch von außen hereingreifender Ladungen. Wir haben, in typischem Gegensatz zur Thermodynamik neutraler Systeme, bei allen Umsetzungen, bei denen elektrische Ladungen verschoben werden, eine Abhängigkeit der hierbei zu leistenden Arbeits- (und Wärme-) Effekte von der gesamten Ladungsverteilung des Systems. Eine Zerlegung nach Art der μ-Thermodynamik erscheint zunächst unmöglich.

Den einzigen Ausweg bietet hier eine Einteilung der gesamten Arbeits- und Wärmeeffekte in solche elektrischer und nichtelektrischer Art. Für die nichtelektrischen gilt die alte Einteilung und μ-Thermodynamik; für die elektrischen gelten bekannte Gesetze, die die elektrischen Arbeits- und Wärmeeffekte einfach in Rechnung zu stellen gestatten. Allerdings tritt auch hier eine Schwierigkeit auf, nämlich die, daß nach unseren heutigen Kenntnissen alle Wechselwirkungen zwischen Atomen, auch die sogenannten chemischen Wirkungen (Nahwirkungen) elektrischer Art sind. Wenn also die gewünschte Einteilung in μ-Effekte

und elektrische Effekte möglich ist — und sie ist möglich — so muß sie auf eine Einteilung der Wechselwirkungen gegründet werden, die auf etwas feineren Überlegungen beruht als einer einfachen radikalen Unterscheidung zwischen elektrischen und nichtelektrischen Wechselwirkungen, Arbeits- und Wärmeeffekten. Und es kann von vornherein nicht kräftig genug hervorgehoben werden, daß eine solche Einteilung, eben wegen des universalen Charakters der elektrischen Erscheinungen, nie als etwas absolut Gegebenes anzusehen ist, sondern immer einen willkürlichen, methodologischen Einschlag haben wird; man kann es so machen, aber auch anders. Nur an zwei Extremfälle sei — um den Zusammenhang mit Nachbargebieten im Auge zu behalten — erinnert. Man kann in einem galvanischen Element, das bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck auf einer bestimmten elektrischen Klemmenspannung gehalten wird, das Hindurchschicken eines elektrischen Stromes als den einzigen elektrischen Vorgang, der in einem solchen Element möglich ist, ansehen, und die damit verbundenen Arbeits- und Wärmeeffekte als die elektrischen Arbeits- und Wärmeeffekte des Systems betrachten. Man kann sich aber auch in die Chemie der in dem Element enthaltenen wässerigen Elektrolytlösungen vertiefen und jeden von der Konzentrationsänderung der Ionen herrührenden Arbeits- oder Wärmeeffekt, der durch die Änderung einer der äußeren Variablen bedingt ist, einteilen in einen neutralen Effekt, der der Verschiebung der ungeladenen Ionen entsprechen würde, und einen zusätzlichen elektrischen Arbeits- und Wärmeeffekt, der von der gegenseitigen elektrischen Anziehung der Teilchen und von ihrem Einfluß auf die elektrische Polarisation des umgebenden Wassers herrührt (Debye). Man sieht, wie verschieden sich der Begriff der „elektrischen“ Effekte in der Thermodynamik auffassen läßt.

Die Einteilung elektrisch-nichtelektrisch, die sich für die Zwecke der thermionischen Probleme als die brauchbarste erweist, steht etwa in der Mitte zwischen den hier skizzierten extremen Auffassungen. Geht man von der Tatsache aus, daß in elektrisch nicht neutralen Systemen die Konzentration der elektrisch geladenen Teilchen innerhalb ein und derselben Phase (besonders im „Dampf“) von Ort zu Ort variieren kann (indem sich negative Ladungen in der Nähe positiver Ladungen, d. h. an Stelle positiv elektrischen Potentials anzuhäufen streben und umgekehrt), so erscheint als das gegebene Element der thermodynamischen Betrachtung die „Mikrophase“, das „physikalisch unendlich kleine Gebiet“ (H. A. Lorentz), in dem solche Verschiedenheiten sich noch nicht bemerkbar machen, das daher als homogen angesehen werden kann.

Um mit solchen Mikrophasen die gewünschten thermodynamischen Gedankenexperimente vornehmen zu können, denke man sie sich mit undurchlässigen Wänden umgeben, die man zusammendrücken kann (Kompressionsarbeit) und durch welche hindurch man der Mikrophase Wärme zuführen kann. Durch die Wände hindurch greift aber außerdem noch das elektrische Feld der näheren und ferneren Ladungen in das System hinein und bewirkt zusätzliche innere Effekte oder Veränderungen. Diese lassen sich unter gewissen Bedingungen in ihrer Wirkung auf die eingeschlossene Mikrophase vollkommen charakterisieren durch eine elektrische Feldstärke und ein elektrisches Potential[1]). Diese Bedingungen sind folgende; es muß die Mikrophase so groß gewählt werden können, daß die ungeordneten und zeitlich schwankenden Felder, die von der Bewegung der unmittelbar außerhalb der Wände befindlichen elektrisch geladenen Teilchen herrühren, nur innerhalb einer kleinen Randzone der Mikrophase wirksam sind, daß also deren Verhalten in der Gesamtbilanz der Mikrophase keine Rolle spielt. Dazu ist, wie man sieht, notwendig, daß die Dimensionen der Mikrophase groß gegen die Atomabstände gewählt werden. Damit dennoch ein Potentialwert und eine Feldstärke die Wirkung der Umgebung auf das Innere der Mikrophase bestimmen, ist es offenbar nötig, daß die mittlere elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ der Elektrodynamik und das mittlere elektrostatische Potential φ nicht zu rasch variieren, innerhalb vieler Atomabstände muß vielmehr $\mathfrak{E}$ und φ als nahezu konstant angesehen werden können[2]). Um endlich die Größen $\mathfrak{E}$ und φ, die ja in der atomistischen Analyse der MAXWELLschen[3]) Theorie die über innere und äußere Felder gemittelten Werte der betreffenden mikroskopischen Größen im Inneren der Mikrophase darstellen, entsprechend unserer Einteilung als nur von den äußeren Teilchen herrührend ansehen zu können, muß man es so einrichten können, daß die Beiträge der inneren Teilchen verschwinden. Für φ ist das ohne weiteres gewährleistet, wenn die in der untersuchten Mikrophase angehäufte Ladung nur einen verschwindenden Bruchteil der freien Gesamtladungen des Systems ausmacht, was bei freien Verteilungsmöglichkeiten der Ladungen immer von selbst erfüllt sein wird. Für $\mathfrak{E}$ bedarf es eines Kunstgriffes; man muß die Abgrenzung der Mikrophase so wählen, daß sie einen röhrenförmigen Körper mit gegen die Länge kleinem Durchmesser darstellt, dessen

---

[1]) Von magnetischen Erscheinungen sehen wir bei unseren Betrachtungen ab.

[2]) Damit scheiden z. B. genau genommen die Probleme der Ladungsverteilung in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche zwischen Glühkörper und Vakuum und Ähnliches aus dem Kreise unserer Betrachtungen aus.

[3]) H. A. LORENTZ, Enz. Math. Wiss. V., II., 208.

Röhrenachse in die Richtung des äußeren elektrischen Feldes fällt. Dann ist wegen der Stetigkeit der tangentialen Komponente von $\mathfrak{E}$ an der Grenze eines Hohlraumes die im Hohlraum vorhandene (d. i. die nur von den äußeren Ladungen herrührende) Feldstärke gleich der mittleren Feldstärke $\mathfrak{E}$ an der betreffenden Stelle[1]). Damit st die Teilung in nichtelektrische und elektrische Effekte in einer für unsere Zwecke weitaus hinreichenden Allgemeinheit vollzogen. Halten wir uns vor Augen, daß der allgemeinste thermodynamische Elementarakt, der in einem materiellen System auftritt, (denn alle anderen Effekte lassen sich durch Kombination solcher Elementarakte realisieren) in dem Übergang einer infinitesimalen Menge geladener oder ungeladener Teilchen aus einer Mikrophase M' in eine andere Mikrophase M'' besteht, wobei noch die Temperaturen und Drucke oder Volumina der beiden Mikrophasen in irgendeiner Weise infinitesimal geändert werden können, so ergibt sich von selbst folgende Einteilung: als unelektrisch bezeichnen wir denjenigen Anteil aller dieser Effekte, der bei $\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}'' = 0$ und $\varphi' = \varphi''$ (da der Absolutwert von φ zunächst noch keine Bedeutung hat) auftreten würde. Dieser Anteil ist durch die gewöhnliche μ-Thermodynamik vollkommen bestimmt; er hängt nur von den μ der beiden Einzelphasen ab, und enthält keine Wechselwirkungsglieder. Alles was zu diesen Neutraleffekten in Wirklichkeit noch bei der betrachteten Veränderung dazukommt, bezeichnen wir als den elektrischen Anteil der Veränderung. Dieser Anteil läßt sich wieder in einen $\mathfrak{E}$-Anteil (für $\varphi' = \varphi''$) und einen φ-Anteil (für $\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}' = 0$) zerlegen; beide Anteile lassen sich jedoch nicht mehr als bloße Eigenschaften der Phasen M' und M'' auffassen, sondern hängen, durch den Einfluß der Fernwirkungen aller Ladungen des Systems auf $\mathfrak{E}$ und φ, mit den elektrischen Eigenschaften des ganzen Systems zusammen; umgekehrt wird eine Überführung von Ladung von M' nach M'' Änderungen von $\mathfrak{E}$ und der elektrischen Polarisation $\mathfrak{P}$ sowie damit verbundene Wärmeeffekte in sämtlichen übrigen Elementen des Systems hervorrufen können.

Wir haben nun die Aufgabe, die zusätzlichen Arbeits- und Wärmewirkungen, die durch den $\mathfrak{E}$-Effekt und den φ-Effekt bedingt sind, zu berechnen. In der Thermionik ausschlaggebend ist der φ-Effekt. Ist $\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}'' = 0$, so ist mit allen bloßen Volumen- und Temperaturänderungen der beiden Mikrophasen kein zusätzlicher elektrischer Effekt verknüpft, da ein Einfluß des elektrischen Potentiales (im Gegensatz etwa zum Gravitätspotentiale der allgemeinen Relativitätstheorie) auf die Eigenschaften der Mikrophase nicht berücksichtigt zu werden

[1]) Vgl. hierzu P. Debye, Marx Handbuch VI, 597, 1925.

braucht. Der φ-Effekt tritt bloß bei der „chemischen Umsetzung" hier bei dem Übergang elektrisch geladener Teilchen von M′ nach M″ auf, und zwar ist die bei diesem Übergang zusätzlich aufzuwendende Arbeit $\mathfrak{K}_e$ pro Mol umgesetzter Teilchen nach den Grundgesetzen der elektromagnetischen Theorie gegeben durch

$$\mathfrak{K}_e = \varepsilon\,(\varphi'' - \varphi'), \tag{3}$$

wobei ε die Ladung eines Mols der betreffenden Teilchengattung bezeichnet. Diese Ladung kann positiv, negativ oder null sein; sie ist für einwertig geladene Teilchen gleich $\mathsf{F} = \mathsf{N}\cdot\mathrm{e}$, wobei N die Zahl der Teilchen pro Mol und e die Elementarladung bedeutet, während F, die Faradayzahl, das Ladungsäquivalent eines Mols positiver einwertiger Teilchen ist;

$$\mathsf{F} = 96\,494 \text{ Coulomb/Mol.}$$

Nun zur Berechnung des elektrischen Wärmeeffektes $\mathfrak{L}_e$ der mit der Überführung eines Mols[1]) geladener Teilchen von M′ nach M″ verbunden ist. Dieser Wärmeeffekt ist bisher, auch in den Arbeiten von W. SCHOTTKY[2]), noch nicht ausdrücklich berücksichtigt worden, seine Existenz ergibt sich jedoch aus Betrachtungen, wie sie, im Anschluß an die DEBYEsche Theorie der starken Elektrolyte von Niels BJERRUM angestellt worden sind[3]). Mit der Verschiebung der elektrischen Teilchen von M′ nach M″ können nämlich sekundäre Verschiebungen geladener Teilchen sowie Polarisationsänderungen des gesamten übrigen Systems verknüpft sein. Diese Verschiebungen können zu PELTIER-Effekten oder galvanischen Wärmeeffekten und, wenn die Dielektrizitätskonstante der betroffenen Systemteile temperaturabhängig ist, auch zu Polarisationswärmen führen; für Verschiebungen in einem homogenen Dielektrikum wolle man diese Zusammenhänge bei BJERRUM (a. a. O.) nachlesen. Ohne auf diese genaueren Zusammenhänge einzugehen, kann man jedoch $\mathfrak{L}_e$ durch die Temperaturabhängigkeit von $\mathfrak{K}_e$

---

[1]) Diese etwas verkürzte Ausdrucksweise bedeutet natürlich immer: der Effekt bei Überführung einer unendlich kleinen Menge dn Mol, dividiert durch diese Menge.

[2]) In der Arbeit von W. SCHOTTKY „Über die Temperaturabhängigkeit des Potentialsprunges Metall-Vakuum" (Verh. d. D. Phys. Ges. 1915, 109) ist allerdings diese Erkenntnis, die besonders für alle folgenden Diskussionen der Clausius-Clapeyronschen Gleichung beim Elektronendampf-Problem von größter Bedeutung gewesen wäre, schon gestreift, indem gezeigt ist, daß die elektrische Energieänderung des Systems außer durch $\mathfrak{K}_e$ noch durch ein Zusatzglied bedingt ist. Doch hatte der Verfasser nicht erkannt, daß dieses Zusatzglied einem durch die Ladungsverschiebung bedingten Wärmeeffekt entsprechen muß.

[3]) N. BJERRUM, ZS. f. phys. Chem. 119, 145, 1926.

ausdrücken. Ist, wie wir annehmen, die Überführung der elektrischen Teilchen reversibel erfolgt, so können wir auf diesen Effekt die Beziehung zwischen Arbeit und Wärme anwenden, die aus dem 1. und 2. Hauptsatz für jede partielle Veränderung eines thermodynamischen Systems folgt:

$$\mathfrak{L}_e = -T \frac{d\,\mathfrak{K}_e}{dT} \qquad (4)$$

Hierbei hat man darauf zu achten, daß die Untersuchung des Temperaturganges von $\mathfrak{K}_e$ unter denselben Bedingungen zu erfolgen hat unter denen die Überführung der Ladung von M′ nach M″ vor sich geht. Diese Dinge sind aus der chemischen Thermodynamik bekannt, wo eine Gleichung der Form (4) sowohl auf eine chemische Umsetzung bei konstantem Druck angewandt werden kann (dann bedeutet $\mathfrak{L}$ die reversible Wärmetönung einschließlich der durch die Volumenänderung bedingten, $\mathfrak{K}$ die chemische Arbeit ohne die Volumenarbeit, $\frac{d\,\mathfrak{K}}{d\,T}$ die Änderung dieser Arbeit bei konstantem Druck des Systems) wie auch auf Veränderungen bei konstantem Volumen ($\mathfrak{L}_e$ Wärmetönung bei konstantem Volumen, $\frac{d}{d\,T}$ Änderung bei konstantem Volumen). In unserem Fall ist $\mathfrak{L}_e$ und $\frac{d}{d\,T}$ (aber nicht $\mathfrak{K}_e$) verschieden, je nach den äußeren auf das elektrische System einwirkenden Bedingungen, die hier auch elektrischer Art z. B. durch eine an äußere Klemmen des Systems angelegte Spannung gegeben sein können. Man sieht, daß hier jene andere thermodynamische Betrachtungsweise des elektrischen Gesamtsystems eine Rolle spielt, bei der elektrische und nichtelektrische Effekte nur insofern betrachtet werden, als sie die äußeren Bedingungen und Veränderungen des Gesamtsystems festlegen. Für die Bestimmung von $\mathfrak{L}_e$ und $\frac{d\,\mathfrak{K}_e}{dT}$ wird es also z. B. einen Unterschied machen, ob man die einem verdampfenden Glühkörper gegenübergestellte Gegenelektrode (die zur Verhinderung eines Stromübergangs vollkommen reflektierend angenommen werde) isoliert und mit einer konstanten Ladung versehen annimmt, oder etwa über eine konstante Spannung mit dem Glühkörper verbunden denkt. Im zweiten Fall wird mit dem Elektrizitätsübergang eine gewisse sekundäre Ladungsverschiebung durch die äußeren Klemmen des Systems verbunden sein, die im System einen Wärmeeffekt hervorrufen kann; $\mathfrak{L}_e$ erhält also ein Zusatzglied, aber ebenso ist $\frac{d\,\mathfrak{K}_e}{dT}$ abgeändert, weil

jetzt bei der Änderung von T nicht die Ladung, sondern die Spannungen der Gegenelektrode konstant gelassen wird, was die Temperaturabhängigkeit von $\mathfrak{K}_e$ beeinflussen kann.

Drücken wir $\mathfrak{K}_e$ durch $\varepsilon(\varphi'' - \varphi')$ aus, so wird aus (4):

$$\mathfrak{L}_e = - T \varepsilon \frac{d}{dT}(\varphi'' - \varphi') \tag{4a}$$

In dem wichtigsten Fall, wo M′ im Innern eines glühenden Metalls liegt, während sich M″ in unmittelbarer Nähe seiner Oberfläche im Dampfraum befindet, ist $\varphi'' - \varphi'$ von nicht zu starken äußeren Ladungen praktisch unabhängig und wesentlich durch die Temperaturabhängigkeit des Potentialsprunges zwischen Metallinnerem und äußerer Oberfläche bestimmt.

Damit ist die Diskussion des φ-Effektes in dem hier notwendigen Umfange erledigt. Der $\mathfrak{E}$-Effekt ist ein Polarisationseffekt, der auch auf neutrale Teilchen wirkt; dadurch, daß bei der Feldstärkenveränderung in den Phasen M′ und M″ eine gewisse elektrische Polarisationsarbeit $\mathfrak{E} \cdot \partial \mathfrak{P}$ geleistet wird[1]), die von der Art und Zahl der in M′ und M″ vorhandenen Teilchen abhängt, wird auch ein von $\mathfrak{E}$ abhängiges Zusatzglied der Arbeits- und Wärmeeffekte bei der Verschiebung polarisierbarer Teilchen von M′ und M″ bedingt. Diese Effekte sind bei der Verschiebung geladener Teilchen gegen den φ-Effekt meist von untergeordneter Bedeutung, können aber für die Gleichgewichtsverteilung neutraler polarisierbarer Teilchen in starken elektrischen Feldern eine Rolle spielen, indem sie z. B. eine relative Anhäufung neutralen Dampfes in der Nähe eines elektrisch stark aufgeladenen glühenden Drahtes zur Folge haben können. Von der Behandlung solcher Effekte wollen wir jedoch absehen und uns mit der für andere Gebiete (Pyro-, Piezoelektrizität) wichtigen Einordnung der $\mathfrak{E}$-Effekte in unsere thermodynamische Betrachtungsweise begnügen. Für unsere Probleme tritt der $\mathfrak{E}$-Effekt nur insofern in Erscheinung, als mit der Verschiebung von Ladungen eine Änderung der Polarisation $\mathfrak{P}$ in Gebieten hoher Feldstärke (etwa in der elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche der Metalle) verbunden sein kann; ist hierbei die Beziehung zwischen $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{E}$ temperaturabhängig, so ist mit dieser durch die Ladungsverschiebung bedingten Änderung von $\mathfrak{P}$ auch ein Wärmeeffekt verbunden, der als wesentlichen Bestandteil in den oben eingeführten Wärmeeffekt $\mathfrak{L}_e$ eingeht[2]).

---

[1]) P. Debye, Marx. Hdb. a. a. O.

[2]) Doch ist selbstverständlich ein besonderer Arbeitseffekt bei der Zusatzpolarisation an Stellen größerer Feldstärke nicht mehr zu berücksichtigen; die

§ 3. Elektrisch-chemische Gleichgewichtsbedingungen. μ-Thermodynamik.

Wenden wir die GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichgewichtsbedingung, nach welcher bei ungehemmten inneren Veränderungen, bei denen keine Angriffspunkte äußerer Kräfte bewegt werden, die Arbeit gleich Null sein muß, auf die betrachtete Verschiebung elektrisch geladener Teilchen von M′ nach M″ an, und bezeichnen wir die unelektrische Arbeit $\mu'' - \mu'$ nach wie vor mit $\mathfrak{K}$, die Summe von elektrischer und nichtelektrischer Arbeit jedoch mit $[\mathfrak{K}]$, so erhalten wir die Bedingung:

$$[\mathfrak{K}] = \mathfrak{K} + \mathfrak{K}_e = 0$$

oder:

$$\mu'' - \mu' + \varepsilon(\varphi'' - \varphi') = 0$$

oder:

$$\mu'' + \varepsilon\varphi'' = \mu' + \varepsilon\varphi' \qquad (5)$$

Entsprechend gilt für Vorgänge, die in einer allgemeinen ν-Umsetzung (S. 10) zwischen einer oder mehreren Mikrophasen bestehen, die allgemeinere Beziehung;

$$[\mathfrak{K}] = \Sigma\,\nu\,(\mu + \varepsilon\,\varphi) = 0 \qquad (6)$$

Spielt sich die ganze Umsetzung (z. B. die Ionisation eines neutralen oder bereits ionisierten Teilchens) innerhalb derselben Phase ab, so gilt, da keine Änderung der Gesamtladung auftritt ($\Sigma\,\nu\,\varepsilon = 0$)

$$[\mathfrak{K}] = \mathfrak{K} = \Sigma\,\nu\,\mu = 0 \qquad (6a)$$

Elektrische Umsetzungen innerhalb ein und derselben Mikrophase folgen also keinen anderen Gleichgewichtsbedingungen als wenn es sich um elektrisch neutrale Teilchen handelt.

Da die nichtelektrische Thermodynamik der Mikrophasen: Einfluß von Temperaturänderungen, von Druck- oder Volumenänderungen, chemische Wärmeeffekte (Verdampfungswärme) usw. naturgemäß auch in der elektrischen Thermodynamik eine große Rolle spielt, wollen wie hier kurz die Beziehungen zwischen den rein-chemisch-thermodynamischen Eigenschaften solcher Phasen aufstellen, die natürlich dieselben sind, wie für die gewöhnlichen Makrophasen der chemischen Thermodynamik. Und zwar schieben wir, da die für das Folgende am zweckmäßigsten erscheinende Formulierung dieser Beziehungen nicht allgemein üblich ist, hier auf Wunsch der Herausgeber des Handbuches

---

an solchen Stellen geleistete Arbeit ist vielmehr in dem Arbeitsglied $\varepsilon(\varphi''-\varphi')\,dn$ bereits enthalten.

eine kurze Ableitung derselben ein. Wir gehen aus von der Formulierung des ersten und zweiten Hauptsatzes, wonach sich bei kleinen (umkehrbaren) Veränderungen eines Systems, z. B. bei Änderung der Temperatur und des Volums eines Gases, die auftretenden kleinen Arbeitseffekte $\mathfrak{d}A$ und Wärmeeffekte $\mathfrak{d}Q$ durch die Änderungen zweier Funktionen des jeweiligen Zustandes, der Energiefunktion U und der Entropiefunktion S, ausdrücken lassen in der Form:

$$\mathfrak{d}A + \mathfrak{d}Q = dU \qquad (I)$$
$$\mathfrak{d}Q = T\,dS. \quad (II)$$

Werden nun als Variable des Systems außer der Temperatur nur sog. „Arbeitskoordinaten" (z. B. das Volumen) gewählt, bei deren Konstanthaltung keine Arbeit geleistet werden kann (der Druck hat z. B. nicht diese Eigenschaft), so ist bei Konstanthaltung dieser Arbeitskoordinaten, die wir mit x bezeichnen, nach (I) $dU_{(x=const)} = \mathfrak{d}Q_{(x=const)}$ und dies ist nach (II) gleich $T\,dS_{(x=const)}$. Da es sich bei konstantem x nur um die Veränderung von T handelt, ist also:

$$\frac{\partial U}{\partial T_{(x)}} = T\frac{\partial S}{\partial T_{(x)}}.$$

Aus dieser Beziehung folgt:

$$\frac{\partial}{\partial T}(U - TS) = -S.$$

Da ferner nach den obigen Ausgangsgleichungen $\mathfrak{d}A = dU - T\,dS$ und speziell bei konstantem T

$$\mathfrak{d}A = d(U - TS)_{(T)}$$

ist, ergibt sich, daß die Größe U — TS, welche ebenfalls eine Zustandsfunktion ist, eine besondere thermodynamische Bedeutung hat: ihre Änderungen bei konstanter Temperatur geben die von dem System aufzunehmende Arbeit an, und zwar, wie man bei der Entwicklung nach den verschiedenen x sofort sieht, getrennt nach den Teilarbeiten der einzelnen Arbeitskoordinaten. Diese Beziehung hat zu der Benennung „freie Energie" für die Größe U — TS geführt, die von Helmholtz mit dem Buchstaben F bezeichnet wird:

$$F = U - TS.$$

Es ist also bei bloßer Änderung eines der x

$$\mathfrak{d}A = \frac{\partial F}{\partial x}dx,$$

d. h., da dx einen Weg bedeutet (in etwas verallgemeinertem Sinne),

es hat $\frac{\partial F}{\partial x}$ die Bedeutung einer „Kraft" $\mathfrak{K}^x$, allgemeiner ausgedrückt, eines „Arbeitskoeffizienten" bei der betreffenden speziellen Veränderung x. (Da bei der Veränderung des Volums die aufgenommene Arbeit bekanntlich $\mathfrak{d} A = - p dV$ ist, ist $\frac{\partial F}{\partial V} = \mathfrak{K}^v = - p$.) Nimmt man zu den hiernach für jede Arbeitskoordinate gültigen Aussagen

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \mathfrak{K}^x$$

noch die obigen Aussagen $\frac{\partial F}{\partial T_{(x)}} = - S$ hinzu, so erhält man ein Schema von folgender Form:

$$\begin{array}{ccc} & F & \\ x_1 & x_2 \ldots\ldots\ldots & T \\ \mathfrak{K}^{x_1} & \mathfrak{K}^{x_2} \ldots\ldots\ldots & - S. \end{array}$$

Hierbei bedeutet die erste Zeile unter F diejenigen Variabeln, aus denen F gebildet und nach denen es differenziert wird, die zweite Zeile das Ergebnis dieser Differentiation. Aus der Regel, daß die Reihenfolge der Differentiationen vertauschbar ist, folgen dann alle thermodynamischen Beziehungen zwischen den $\mathfrak{K}^x$ und S, z. B.

$$\frac{\partial \mathfrak{K}^{x_1}}{\partial x_2} = \frac{\partial \mathfrak{K}^{x_2}}{\partial x_1}$$

$$\frac{\partial \mathfrak{K}^{x_1}}{\partial T} = - \frac{\partial S}{\partial x_1}$$

usw. Da nach dem Obigen für jede beliebige Veränderung die aufgenommene Wärme $\mathfrak{d} Q = T dS$ ist, bedeutet z. B. $T \frac{\partial S}{\partial T}$ die aufgenommene Wärme bei konstanten Arbeitskoordinaten bei Temperaturerhöhung um 1°, also (bei dem Volum V als Arbeitskoordinate x) die Wärmekapazität der Phase bei konstantem Volum; $T \frac{\partial S}{\partial x_1}$ bedeutet die Wärmeaufnahme bei bloßer Änderung von x_1, also z. B. den Wärmekoeffizienten nach dem Volum (latente Volumwärme) usw.

Für die chemische Thermodynamik ist es nun von ausschlaggebender Bedeutung, daß außer dem Volum V (mit dem Arbeitskoeffizienten $- p$) auch die Teilchenzahlen n_1, n_2 usw. einer Phase mit den zugehörigen Arbeitskoeffizienten $\frac{\partial F}{\partial n_1}$ usw. als Arbeitskoordinaten betrachtet



und ganz denselben Beziehungen unterworfen werden dürfen. Um das zu beweisen, muß man zeigen, daß mit der Änderung der Teilchenzahlen n_1, n_2 usw. (der verschiedenen Stoffe einer Phase) Arbeits- und Wärmeeffekte verknüpft sind, die den beiden Hauptsätzen gehorchen und, wenn das bewiesen ist, daß bei Konstanthaltung der n und der übrigen Arbeitskoordinaten (Volum) keine Arbeit geleistet werden kann. Die letzte Behauptung ist ohne weiteres einleuchtend; weniger die erste. In der Tat kann man zunächst nur für gewisse Kombinationen der Teilchenzahlveränderungen in einer oder mehreren Phasen, nämlich solche, die im ganzen einer Umsetzung innerhalb des betrachteten Gesamtsystems entsprechen, den Nachweis führen, daß wir es hier mit Veränderungen zu tun haben, die so geführt werden können, daß sie auf die Umgebung des Systems keine anderen als (umkehrbare) Arbeits- und Wärmeeffekte ausüben und die demnach den Gesetzen des ersten und zweiten Hauptsatzes unterworfen sein müssen. Für die hierbei auftretenden Arbeits- und Wärmekoeffizienten chemischer Reaktionen, die mit den in § 2 eingeführten Größen $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{L}$ identisch sind, ergibt sich dann auch völlige Analogie mit den entsprechenden physikalischen Größen, und eine zu Gleichung (4), § 2, analoge Gleichung läßt sich z. B. aus einem F-Schema mit diesen Größen als Arbeits- und Wärmekoeffizienten ohne weiteres ablesen. Um jedoch die Teilchenzahlen n_1, n_2 usw. jeder Phase für sich selbst als Arbeitskoordinaten auffassen und ihnen spezifische Arbeitskoeffizienten $\frac{\partial F}{\partial n}$ und Wärmeeffekte $\left(T\frac{\partial S}{\partial n}\right)$ zuschreiben zu können, bedarf es noch eines Kunstgriffes. Wie in den weiteren Ausführungen des Textes angedeutet, besteht dieser Kunstgriff darin, daß man für den Zustand einer Phase absolute Nullpunkte der Energie und Entropie festsetzt und die Arbeits- und Wärmeeffekte einführt, die nötig sind, um die ganze Phase — und dann weiter die um dn_1, dn_2 usw. Teilchen vermehrte Phase — von diesen Nullpunkten aus in den betrachteten Systemzustand zu bringen. So gelingt es, den Größen $\frac{\partial U}{\partial n} - T\frac{\partial S}{\partial n}$, also der üblicherweise mit μ bezeichneten Größe $\frac{\partial F}{\partial n}$ tatsächlich eine Arbeitsbedeutung zuzuschreiben („Arbeitskoeffizient nach der Teilchenzahl") und somit die Teilchenzahlen und die zu ihnen gehörigen „chemischen Potentiale" μ ganz analog wie jede andere Arbeitskoordinate mit ihren Arbeitskoeffizienten in das F-Schema einzuführen. Man gelangt so zu dem analog dem obigen gebildeten Schema:

$$\begin{array}{cccccc} & & & F & & \\ V & n_1 & n_2 & \ldots\ldots\ldots\ldots & T \\ -p & \mu_1 & \mu_2 & \ldots\ldots\ldots\ldots & -S \end{array}$$

mit den Differentialbeziehungen:

$$\frac{\partial p}{\partial n_1} = -\frac{\partial \mu_1}{\partial V}$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial n_1} \text{ usw.}$$

Die μ haben hierbei, wie bereits in § 2 erwähnt, die Bedeutung, daß $\Sigma \nu \mu$ gleich dem Arbeitskoeffizienten $\mathfrak{K}$ einer chemischen Umsetzung innerhalb des Systems ist; analog bedeutet $\Sigma \nu T \frac{\partial S}{\partial n} = -\Sigma \nu T \frac{\partial \mu}{\partial T}$ die reversible Wärmeaufnahme einer chemischen Reaktion, die durch die Äquivalentzahlen ν als Umsetzung zwischen verschiedenen Stoffen einer oder mehrerer Phasen charakterisiert ist[1]).

Von großer Bedeutung für die moderne Auffassung der μ-Thermodynamik ist nun der Umstand, daß die Größe F, deren Änderungen mit den n ja nach der letzten Bemerkung nur in Kombination mit anderen n-Änderungen derselben oder einer anderen Phase eine direkte thermodynamische Bedeutung besitzen, gleichwohl einen vollständig definierten Absolutwert erhält, der auch die μ und $\frac{\partial S}{\partial n}$ von willkürlichen Konstanten befreit. Diese Absolutbestimmung von F geht aus dem bekannten Zusammenhang $F = U - TS$ der freien Energie mit der Gesamtenergie und Entropie des Systems hervor, wenn man, wie oben erwähnt, für U und S universelle Nullpunkte festsetzt; für U etwa den „Dissipationszustand"[2]), in dem alle Teilchen, die bei den betrachteten Prozessen voneinander getrennt werden können, in unendliche Entfernung voneinander und in Ruhe gebracht sind; für S den vollkommenen Ordnungszustand (Zustand mit dem Quantengewicht 1), in dem keine verschiedenen Realisierungsmöglichkeiten desselben mikroskopischen Zustandes mehr bestehen; nach Nernst für stabile feste Phasen beim absoluten Nullpunkt der Temperatur realisiert.

Auf Grund dieser Festsetzungen wird auch die statistische Bestimmung von F und damit von $\mu = \frac{\partial F}{\partial n}$ eindeutig, wie ja die Definition des Nullzustandes von S schon halb auf die statistische Berechnung zugeschnitten ist. Es wird auf diese Weise möglich, die

---

[1]) Eine ausführlichere Darstellung dieser Methodik wird man in dem Lehrbuch der Thermodynamik finden, das der eine der Verfasser herauszugeben beabsichtigt.

[2]) W. Schottky, Ann. d. Phys. 62, 113. 1920.



statistischen Ergebnisse über die Entropiekonstante idealer Gase sowie weitere statistische Berechnungen über die innere freie Energie der Gasatome zu verwerten (folgender Paragraph).

Zur Veranschaulichung sei noch bemerkt, daß F sowohl wie jedes μ einer Phase als Arbeit gedeutet werden kann, die nötig ist, um die ganze Phase (Mikrophase) von einem „absoluten chemischen Nullpunkt“ in den betrachteten Zustand zu bringen. Charakterisiert man nämlich diesen absoluten chemischen Nullpunkt dadurch, daß U und S in diesem Zustand den Wert Null im oben definierten Sinne besitzen (wobei man sich nicht daran stoßen darf, daß eine gleichzeitige Realisierung von $U = 0$ und $S = 0$ anscheinend nicht erreichbar ist), so bedeutet U thermodynamisch die Summe von Arbeit und Wärme, die zugeführt werden muß, um die Phase von $U = 0$ in den betrachteten Zustand zu bringen. Führt man nun den Prozeß so, daß die Phase aus dem Nullzustand ohne Änderung von S (d. h. adiabatisch) auf die Temperatur T und dann erst in den betrachteten Zustand gebracht wird, so ist die zugeführte Wärme $\int T\,dS = T \cdot S$, mithin $U - TS$ die im ganzen zugeführte Arbeit. Führt man denselben Prozeß einmal mit n, das andere Mal mit $n + dn$ Molen einer hervorgehobenen Teilchensorte aus, so hat auch $\frac{\partial F}{\partial n} dn = \mu\, dn$ die Bedeutung einer Arbeit auf einem entsprechend vorgeschriebenen Wärmewege, und da diese Arbeit von übrigen Festsetzungen unabhängig bestimmt ist, bedeutet $\mu\, dn$ auch, wie man sich leicht überzeugt, die Arbeit, die nötig ist, um dn Mol der betreffenden Teilchensorte vom absoluten chemischen Nullpunkt auf dem $T - S$-Wärmewege in die betrachtete Phase zu überführen. $T \frac{\partial S}{\partial n} dn$ bedeutet die dabei zuzuführende Wärmemenge; in dieser Weise kann man dem μ und $\frac{\partial S}{\partial n}$ sowie dem an sich nicht anschaulichen thermodynamischen Prozeß der Teilchenzahländerung einer Phase eine einprägsame Bedeutung abgewinnen. Die Aussage, daß die isotherme chemische Arbeit $\mathfrak{R}$ sich aus den $\nu\,\mu$ zusammensetzt, erscheint dann als Spezialfall des Satzes, daß die reversible Arbeit bei einem Prozeß, bei dem Wärme nur bei einer Temperatur T ausgetauscht wird, von der speziellen Art des Weges (ob direkt oder über den absoluten chemischen Nullpunkt) unabhängig ist.

Für die direkte Verwendung thermodynamischer Messungen bequemer als die freie Energie F erscheint in manchen Fällen die Funktion $F + p \cdot V$, die wir als Gibbssches thermodynamisches Potential G bezeichnen. Für G gilt folgendes Schema:

$$\begin{array}{ccccc} & & G & & \\ p & n_1 & n_2 & \ldots\ldots & T \\ V & \mu_1 & \mu_2 & \ldots\ldots & -S \end{array}$$

mit derselben Bedeutung wie oben das F-Schema[1]). Als wichtigste Formel für den thermodynamischen Aufbau der μ (speziell eines festen Körpers) leiten wir hieraus ab;

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_p \tag{7}$$

(nach dem Nernstschen Theorem für den absoluten Nullpunkt der Temperatur = 0). Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T=0} - \int_0^T \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right) d\,T = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T=0} - \int_0^T \frac{\partial C_p}{\partial n}\frac{d\,T}{T} \tag{7a}$$

da $\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial S}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial n}\frac{\partial S}{\partial T}$ die Änderung der Wärmekapazität C_p bei konstantem Druck der Mikrophase mit n bedeutet[2]).

Darf man auf die Phasen n und (n + d n) bei T = 0 das Nernstsche Theorem anwenden, so wird $\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T=0} = 0$ und $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p$ drückt sich allein durch $\frac{\partial C_p}{\partial n}$ aus:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{(p)} = -\int_0^T \frac{\partial C_p}{\partial n}\frac{d\,T}{T},$$

woraus sich dann durch nochmalige Integration von 0 bis T auch μ durch $\mu_{(T=0)}$ und $\frac{\partial C_p}{\partial n}$ ausdrücken läßt:

$$\mu = \mu_0 - \int_0^T d\,T \int_0^T \frac{\partial C_p}{\partial n}\frac{d\,T}{T}. \tag{8}$$

---

[1]) Daß die hier auftretenden Größen der 3. Zeile tatsächlich die Bedeutung $\frac{\partial G}{\partial p}, \frac{\partial G}{\partial n_{1(p)}} \ldots \frac{\partial G}{\partial T_{(p)}}$ besitzen, folgt einfach, indem man zu der Gleichung $dF = -p\,dV + \mu_1 dn_1 \ldots - S\,dT$ die Gleichung $d(pV) = p\,dV + V\,dp$ addiert und $F + pV = G$ setzt.

[2]) $\frac{\partial S}{\partial n}, \frac{\partial S}{\partial T}$ ohne besondere Bezeichnung bedeutet hier immer $\frac{\partial S}{\partial n_{(p = const)}}$, $\frac{\partial S}{\partial T_{(p = const)}}$ usw.



Diese Formel, die noch bekannter Umformungen fähig ist, bezieht sich auf einen bestimmten Druck p. Jedoch ist in festen Körpern μ und C_p von p so wenig abhängig, daß man die Druckabhängigkeit von μ praktisch meist vollkommen vernachlässigen kann.

§ 4. Chemische Potentiale spezieller Phasen, Doppelschicht und Bildkraft.

Es bleibt jetzt noch übrig, kurz auf die Aussagen einzugehen, die sich über die chemischen Potentiale der wichtigsten in der Thermionik auftretenden Phasen machen lassen.

Für feste Körper, insbesondere Metalle, steht der durch Gleichung (7) gegebene Zusammenhang mit der spezifischen Wärme C_p des betreffenden Metallteiles zur Verfügung. Leider verhindern bei elektrisch nicht neutralen Teilchen die bei einer merklichen Änderung von n sofort auftretenden Raumladungen die Realisierung und damit auch die thermodynamische Untersuchung von Phasen mit geändertem n[1]). Man ist also wohl auf die statistische Bestimmung von F oder U und S angewiesen, die bei der unvollkommenen Kenntnis, die wir von dem inneren Zustand der Metalle besonders von dem Verhalten ihrer Leitungselektronen besitzen, nur in sehr rohem Maße möglich ist.

Über einen Versuch der größenordnungsmäßigen Festlegung der hier wirksamen chemischen Bindungskräfte durch Betrachtungen der Gitterstruktur von Metallen wird später bei der speziellen Diskussion der Austrittsarbeit von Elektronen noch zu berichten sein (Kap. 4, § 10). Zur Orientierung weisen wir nur darauf hin, daß in festen Körpern die Größenordnung von F und damit auch von μ vollkommen durch die Energie U_0 bestimmt wird, welche die betreffende Mikrophase (mit n und n + d n-Teilchen) beim absoluten Nullpunkt der Temperatur besitzt. Da diese Energie gegenüber dem Dissipationszustand, bei dem alle Teilchen unendlich weit voneinander entfernt und in Ruhe sind, immer eine stark negative Größe ist und bei Zufügung weiterer Teilchen noch stärker negativ wird, ist $\frac{\partial U_0}{\partial n}$ und damit $\frac{\partial F}{\partial n} = \mu$ stets eine negative Größe, und damit auch die Arbeit, die aufgewendet werden muß, um irgendwelche Teilchen dem festen Körper vom chemischen Nullpunkt aus zuzuführen.

Während unsere Kenntnisse über die μ-Werte kondensierter Phasen, vor allem der Metalle, die bei unseren Betrachtungen hauptsächlich

---

[1]) Vgl. hierzu und über den Zusammenhang mit der Thomsonwärme Kap. 7, § 4.

in Frage kommen, hiernach noch recht mangelhaft sind, ist deren Berechnung für einfachere Phasen, speziell für die idealen Gase vollständig durchgeführt[1]). Es ist das chemische Potential der idealen Gase[2]), das ja identisch mit deren innerer, freier Energie pro Mol ist,

$$\mu^{(g)} = R\,T\,(\ln c - \tfrac{3}{2}\ln T - \tfrac{3}{2}\ln M - \ln \Gamma) + \mu_i^{(g)} \tag{9}$$

Dabei ist die spezifische Wärme der Translationsbewegung gleich $\frac{3}{2}$ R gesetzt, und es bedeutet: c die Konzentration in Mol/cm³, R die allgemeine Gaskonstante, M die Masse pro Mol der Gasmoleküle und $\ln \Gamma$ die chemische Konstante eines Stoffes von Molekulargewicht 1, wobei Γ den Wert

$$\Gamma = \frac{(2\pi k)^{\frac{3}{2}}}{h^3 N^{\frac{5}{2}}} \tag{10}$$

besitzt. (k Boltzmannsche Konstante = Gaskonstante pro Molekül, h Plancksches Wirkungsquantum und N Loschmidtsche Zahl). Das in Gleichung (9) außerdem noch auftretende Glied $\mu_i^{(g)}$ soll ermöglichen, unsere Betrachtungen auch auf Gase anzuwenden, die aus zusammengesetzten Teilchen bestehen, von denen jedes einzelne auch in sich eine von der Temperatur abhängige Eigenenergie aufnehmen kann. $\mu_i^{(g)}$ bedeutet nämlich erstens die Differenz der inneren freien Eigenenergie solcher Gasmoleküle, zwischen deren normalem Zustand bei $T = 0$ und dem Dissipationszustand in dem die Moleküle in die kleinsten Bausteine zerlegt sind. $\mu_i^{(g)}$ ist dabei abhängig von etwaigen mehrfachen Realisierungsmöglichkeiten des untersten Energiezustandes. Außerdem enthält es noch die Glieder, die durch Energieaufnahme bei höheren Temperaturen infolge von Rotationen, Oszillationen und Anregungszuständen der Bausteine des Moleküls auftreten.

Statistisch läßt sich $\mu_i^{(g)}$ durch $- R\,T \ln Z$ darstellen[3]), wobei

$$Z = \sum_\tau \mathfrak{p}_\tau \cdot e^{-\frac{E_\tau}{RT}}$$

die sogenannte Zustandssumme für das Molekülinnere bedeutet. $\mathfrak{p}_\tau$ ist das Quantengewicht der einzelnen Quantenzustände τ, E_τ deren

---

[1]) Von den Wandlungen, die die Statistik idealer Gase durch Einstein, Schrödinger, Fermi, Pauli u. a. in letzter Zeit erfahren hat, können wir in dem Gebiet der hier in Frage kommenden Temperaturen und Drucke durchaus absehen. Vgl. auch Kap. 4, § 4 und 11.

[2]) Alle Symbole, die sich auf ideale Gase beziehen, sollen durch ein eingeklammertes, hochgestelltes $^{(g)}$ gekennzeichnet werden.

[3]) S. z. B. M. Planck, Wärmestrahlung, 5. Aufl. S. 127.

Energie gegenüber dem Dissipationszustand. Oszillationen und Rotationen, die manchmal gesondert behandelt werden, denken wir uns der Einfachheit halber auch in dem Z-Glied enthalten. Thermodynamisch ist $\mu_i^{(g)}$ bestimmbar aus zwei Konstanten E_0 und $\mathfrak{p}_0$ mit entsprechender Bedeutung wie in der Statistik, die sich auf $T = 0$ beziehen, sowie der Differenz $c_z = c_v - \frac{3}{2} R$, welche die innere (zusätzliche) spezifische Wärme der Gasmoleküle enthält, so daß gilt

$$\mu_i^{(g)} = E_0 - R T \ln \mathfrak{p}_0 - R T \int_0^T \frac{d T}{T^2} \int_0^T c_z \, d T \tag{12}$$

Im ganzen zeigt sich, daß $\mu^{(g)}$ vollkommen bestimmbar ist und daß wir durch Einsetzen der Gleichung (9) in unsere Gleichgewichtsbedingung (6) einen Ausdruck für die Gleichgewichtskonzentration eines Dampfes ableiten können (nächstes Kapitel). Bedingung ist dabei, daß dieser Dampf als ideales Gas aufgefaßt werden kann, was stets von Fall zu Fall nachzuprüfen ist, und weshalb unter Umständen einschränkende Bedingungen eingeführt werden müssen.

Anschließend sei an dieser Stelle noch eine kurze Betrachtung über die elektrische Arbeit gebracht. Diese bei der Überführung vom geladenen Teilchen aus einer Phase in die andere zu leistende Arbeit ist in unseren Beispielen des geladenen Dampfes über seinem festen Bodenkörper direkt durch den Sprung des mittleren elektrostatischen Potentials $(\varphi - \Phi)$ gegeben, wobei φ das Potential an der untersuchten Stelle des Dampfraumes (gewöhnlich in einer ca. 10^{-4} cm von der Oberfläche entfernt liegenden Grenzfläche G) bezeichnet, während Φ das Potential im Metallinnern bedeutet, das schon in einer Entfernung von wenigen Atomabständen von der Oberfläche (nach innen) konstanten Wert besitzt. Die nähere Bestimmung dieses Potentialsprunges, den wir uns durch die Ladungsverteilung einer recht dünnen Schicht zu beiden Seiten der Oberfläche (Helmholtzsche Doppelschicht) hervorgerufen zu denken haben, ist jedoch der theoretisch unzugänglichste Teil des Problems, handelt es sich doch dabei darum, die Anordnung der Atomladungen an der Oberfläche näher zu untersuchen, die, wie wir wissen, stark unsymmetrischen Bedingungen unterworfen sind. Nach dem Metall zu sind die Bedingungen schon nahezu die des Metallinnern, während nach der Außenseite eine gewisse Annäherung an den Zustand eines Gasatoms stattfindet. Es wird also mit nicht unbedeutenden Asymmetrien in der Verteilung nicht nur der Valenzelektronen, sondern auch der angrenzenden Elektronenschalen zu rechnen sein, die durchaus zu einem resultierenden

Potentialsprung zwischen den Phasen in der Größenordnung von 1 Volt führen könnten. Daß solche Doppelschichten bei Stoffen mit adsorbierten Oberflächenatomen tatsächlich auftreten, ist durch die noch eingehend zu behandelnden Arbeiten von J. LANGMUIR über thorierte bzw. mit Caesiumatomen bedeckte Wolframkathoden sichergestellt. Noch schwieriger als Aussagen über die Größe dieser elektrischen Doppelschicht werden natürlich solche über deren Temperaturabhängigkeit sein. Die möglichen Betrachtungen über diese Frage sollen ebenfalls erst später bei der Diskussion spezieller Fälle gebracht werden.

In unseren bisherigen Untersuchungen über die Kräfte, die geladene Teilchen beim Verlassen einer Phase überwinden müssen, haben wir eine Kraft noch nicht erwähnt, die weder als Fernkraft noch als Nahkraft in dem gedeuteten Sinne angesprochen werden kann, da ihre Reichweite wohl über die der Atomfelder hinausgeht, aber bei weitem nicht die der normalen elektrischen Fernkräfte erreicht. Es ist dies die Bildkraft, auf deren Einfluß in der Thermionenemission LENARD und später DEBYE hingewiesen haben. Tritt ein geladenes Teilchen z. B. ein Elektron aus einer metallischen Phase mit vollkommen glatt und eben gedachter Oberfläche aus, so wird in diesem Leiter eine entgegengesetzte, gleich große Ladung influenziert, die eine zurückziehende Kraft auf das Elektron ausübt. Mit Hilfe der Spiegelungstheorie kann der Verlauf dieser Kraft in Abhängigkeit von der Entfernung des Elektrons von der Oberfläche berechnet und aus einem „Bildkraftpotential" abgeleitet werden. Es ergibt sich, daß diese Kraft hauptsächlich bei einem Abstand des Elektrons zwischen 2×10^{-7} und 10^{-4} cm zur Wirkung kommt. Bei größerer Entfernung ist sie verschwindend klein, während für kleinere Abstände sich das Elektron bereits im Bereich spezifischer Atomkraftfelder befindet. Die eingehende Behandlung dieser Frage bleibt einem speziellen Abschnitt vorbehalten, doch müssen wir hier eine Entscheidung treffen, welcher der Arbeiten diese Bildkraftwirkung zugeordnet werden soll, da es offenbar unzweckmäßig ist, eine solche im Verhältnis zu den anderen geringe Kraft getrennt in allen Formeln mitzuschleppen. Da es sich um eine bestimmte Art elektrischer Wirkung handelt, wollen wir dieses Bildkraftpotential mit in das Potential φ an der untersuchten Stelle, also in den Potentialsprung $(\varphi - \Phi)$ zwischen den Phasen einbezogen denken, wobei wir in Kauf nehmen, daß φ dadurch für verschieden geladene Teilchen in verschiedener Weise abgeändert wird. Dieser Unterschied verschwindet jedoch zugleich mit dem Bildkraftpotential in Entfernungen von 10^{-4} cm von der Oberfläche (nach außen), weshalb wir in Fällen, wo

wir von der Berücksichtigung der Bildkraft frei sein wollen, den betrachteten Punkt im Dampfraum immer weit genug ($> 10^{-4}$ cm) von der Oberfläche entfernt denken. Innerhalb dieses Abstandes muß der Verlauf dieses Bildkraftpotentials berücksichtigt werden, wie es bei den Untersuchungen über die durch äußere Felder erzwungene Elektronenentladung geschieht.

Viertes Kapitel.

Elektronendampfdruck und Emission.

§ 1. Gleichgewichtskonzentration des Elektronendampfes.

In den bisherigen Abschnitten war die Gleichgewichtsbedingung zwischen einem festen Bodenkörper und seinem beliebig gearteten Dampf aufgestellt und in einzelne, der Untersuchung zugängliche Teile zerlegt worden. Wir wollen uns jetzt der Anwendung dieser Beziehung auf einen speziellen sehr wichtigen Fall — der Verdampfung von Elektronen von heißen Metallen im Vakuum — zuwenden. Bedeutet μ das chemische Potential der Elektronen im Innern des Metalls, Φ das innere elektrische Potential, $\mu^{(g)}$ das chemische Potential der Elektronen im Dampfraum und φ das dazugehörige elektrische Potential, wobei dieses im ganzen Dampfraum variabel sein kann, so lautet für jede beliebige Stelle in diesem die Gleichgewichtsbedingung (5):

$$[\mathfrak{R}] = \mu^{(g)} - \mu - \mathsf{F}\,(\varphi - \Phi) = 0,$$

da für Elektronen $\varepsilon = -\mathsf{F}$ ist. Ist jetzt im Außenraum außer dem Elektronendampf kein weiteres Gas vorhanden und liegt die Dichte der Elektronen unterhalb einer noch näher festzusetzenden Grenze, so daß ihre Wärmebewegung durch die zwischen ihnen bestehenden elektrischen Kräfte während des größten Teiles ihrer Weglänge nicht wesentlich beeinflußt wird, so verhält sich der Elektronendampf wie ein ideales Gas mit der Masse und den inneren Freiheitsgraden des Elektrons. Führen wir daher den Seite 26 Gleichung (9) abgeleiteten Wert:

$$\mu^{(g)} = \mathrm{R\,T}\,(\ln \mathrm{c} - \tfrac{3}{2} \ln \mathrm{T} - \tfrac{3}{2} \ln \mathrm{M} - \ln \Gamma) + \mu_{\mathrm{i}}^{(g)}$$

in die obige Gleichung für $[\mathfrak{R}]$ ein und definieren als neue Abkürzung

$$[\boldsymbol{\mathfrak{R}}] = \mu_{\mathrm{i}}^{(g)} - \mu - \mathsf{F}\,(\varphi - \Phi) \tag{13}$$

so erhalten wir

$$[\mathfrak{R}] = \mathrm{R\,T}\,(\ln \mathrm{c} - \tfrac{3}{2} \ln \mathrm{T} - \tfrac{3}{2} \ln \mathrm{M} - \ln \Gamma) + [\boldsymbol{\mathfrak{R}}].$$



Lösen wir nun die Gleichung $[\mathfrak{K}] = 0$ nach der Konzentration c auf, so ergibt sich

$$c = \Gamma M^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{[\mathfrak{K}]}{R\cdot T}} \text{ Mol/cm}^3$$

$[\mathbf{\mathfrak{K}}]$ hat hier die Bedeutung einer (chemischen und elektrischen) Normalarbeit; es ist die Gesamtarbeit bei der Verdampfung der Elektronen abzüglich der in dem 1. Glied von $\mu^{(g)}$ enthaltenen idealen Gasarbeit[1]).

Die innere Eigenenergie des Elektrons kann nun für alle Temperaturen gleich Null angenommen werden, jedoch müssen wir ihm ein Quantengewicht $\mathfrak{p}_0$ zusprechen, das wahrscheinlich gleich 2 ist, da die Rotationsquantenzahl des Elektrons j gleich $\frac{1}{2}$ gesetzt werden muß[2]) und diese mit dem Quantengewicht $\mathfrak{p}_0$ durch die bekannte Beziehung $\mathfrak{p}_0 = 2\,j + 1$ verknüpft ist, so daß für Elektronen $\mathfrak{p}_0$ gleich 2 wird und $\mu_i^{(g)}$ den Wert $\mu_i^{(g)} = -\,R\,T\ln 2$ annimmt[2]).

In manchen Fällen wird nicht nach der Konzentration, sondern nach dem Elektronendampfdruck p gefragt sein. Beide sind durch die Zustandsgleichung idealer Gase verknüpft:

$$p = R\cdot T\cdot c.$$

Wird noch die weitere Beziehung $R = N\cdot k$ benutzt (k Boltzmannsche Konstante, N Loschmidtsche Zahl), so ergibt sich;

$$p = \frac{(2\pi M)^{\frac{3}{2}}\cdot k^{\frac{5}{2}}}{h^3 N^{\frac{3}{2}}} T^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{[\mathfrak{K}]}{R\cdot T}} \text{ Dyn/cm}^2 \qquad (14\,a)$$

Durch $[\mathbf{\mathfrak{K}}]$ hängt also sowohl die Gleichgewichtskonzentration c wie auch der Dampfdruck p außer von dem thermodynamischen Potential μ des Metalles auch noch von dem Potentialsprung $(\varphi - \Phi)$ ab und ist somit bei variablem φ im Dampfraum gleichermaßen von Ort zu Ort variabel.

---

[1]) Dieser Normalanteil der Gesamtarbeit soll immer durch dicke Buchstaben bezeichnet werden, und zwar durch $\mathbf{\mathfrak{K}}$, wenn der elektrische Teil $F(\varphi - \Phi)$ nicht darin enthalten ist, durch $[\mathbf{\mathfrak{K}}]$ wenn dieser elektrische Teil mit darin enthalten ist, während die dünnen Buchstaben $\mathfrak{K}$ bez. $[\mathfrak{K}]$ die Gesamtarbeit ohne bez. mit elektrischem Teil bedeuten. Die Bezeichnungen sind bei uns mit Rücksicht auf die Anwendung auch auf die Verdampfung positiv geladener und neutraler Teilchen gewählt. Da es, um Γ zu einer wirklichen Konstanten zu machen, im allgemeinen Falle notwendig ist, nicht das negative chemische Potential des Kondensats $-\mu$, sondern die Differenz $(\mu_i^{(g)} - \mu)$ in den Exponenten zu nehmen, entschließen wir uns, die Exponentialgröße von vornherein nicht als chemisches Potential, sondern als Differenz normierter chemischer Potentiale, also als eine Normalarbeit pro Mol Umsetzung aufzufassen.

[2]) Vgl. z. B. W. Pauli, ZS. f. Phys. 47, 101. 1927.



§ 2. Gleichgewichtskonzentration und Stromübergang.

Experimentell lassen sich jedoch weder die Drucke noch die Konzentrationen der Elektronen im Dampfraum direkt bestimmen, sondern durch Strommessung kann nur die Zahl der Elektronen bestimmt werden, die aus der glühenden Oberfläche — der Kathode — austreten, und unter dem Einfluß eines von außen angelegten Feldes zu einer ihr gegenüberstehenden zweiten Elektrode — der Anode — fliegen. Es muß also eine Beziehung zwischen Dampfdruck und übergehendem Elektronenstrom aufgestellt werden. Da jedoch infolge des äußeren Feldes das Potential im Dampfraum an jeder Stelle verschieden ist, fragt es sich zuerst, welche Stelle und welches Potential für den Stromübergang überhaupt maßgebend ist.

Betrachten wir den Potentialverlauf zwischen zwei unendlich großen, ebenen Elektroden (Fig. 1), die sich im Abstand x gegenüberstehen und zwischen denen eine Potentialdifferenz V besteht, die so gerichtet ist, daß die Elektronen, die aus der Kathode austreten, zur Anode fortgeführt werden. Die Temperatur der Kathode und die damit verbundene Elektronendichte nehmen wir zunächst so niedrig an, daß durch die Ladung der Elektronen selbst der Potentialverlauf nicht gestört wird, daß also keine Raumladungswirkung vorhanden ist. In unmittelbarer Nähe der Kathode wirken dann auf ein entweichendes Elektron fast nur die zurückziehenden Atom- und Bildkraftfelder ein, d. h. das Potential[1]) nimmt innerhalb deren Wirkungssphäre nach gewissen, später zu behandelnden Gesetzen ab. Außerdem wirkt jedoch noch das mit dem Abstand proportional zunehmende und die Elektronen fortführende Potential des äußeren Feldes, so daß es eine gewisse Entfernung x_m von der Kathode gibt, an der sich beide Wirkungen gerade aufheben. An dieser Stelle wirken auf die Elektronen keinerlei äußere Kräfte ein, und es ist das zugleich die Stelle des niedrigsten Potentials —

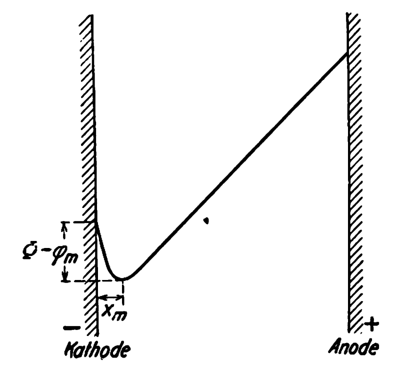


Fig. 1. Potentialverlauf zwischen zwei ebenen Elektroden bei der Emission von Elektronen.

[1]) Es wird hier ein Gesamtpotential betrachtet, und mit φ bzw. φ_m bezeichnet, das sich aus den lokalen Wirkungen der Atomkräfte und dem bisher ausschließlich betrachteten mittleren elektrostatischen Potential φ zusammensetzt. Vgl. hierzu Seite 24 und Kap. 11, § 1.

des Potentialminimums φ_m. In größerer Entfernung von der Kathode überwiegt dann das äußere Feld, so daß ein Elektron, das die Stelle des Minimumpotentials durchflogen hat, auf jeden Fall zur Anode gezogen wird.

Ist die Dichte der Elektronen größer, so kann durch die Eigenladung der Elektronen, die dann die Kathode in der Raumladungswolke umlagern, das Minimumpotential vergrößert und sein Ort weit in den Außenraum verlegt werden. Durch genügend starke Felder werden jedoch auch stärkere Elektronenströme von der Kathode so schnell fortgeführt, daß die Raumladung die Größe und den Ort des Minimumpotentials nicht mehr merklich beeinflußt. Wir wollen dementsprechend im folgenden voraussetzen, daß das Minimumpotential bis dicht an die Wirkungsgrenze des Bildkraftfeldes ($x_m \sim 10^{-4}$ cm) herangerückt und seine Größe nur durch das Zusammenwirken der Atomfelder und der von außen angelegten Felder bestimmt sei. Der dann zwischen den Elektroden übergehende Strom soll der Sättigungsstrom genannt werden.

Ist uns jetzt der ungefähre Verlauf des Potentials zwischen den Elektroden bekannt, so können wir zur Berechnung des Elektronenstromes folgendermaßen vorgehen. Wir können zunächst die Konzentration c der Elektronen bestimmen, die an einer Stelle vom Potential φ_m im wirklichen Gleichgewichtszustand herrschen würde. Die bei dieser Konzentration vorhandene Temperaturbewegung der Elektronen kann man zerlegen in eine Gesamtströmung nach außen und eine ihr entgegengesetzt gerichtete gleiche nach innen, die sich aus der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen berechnen läßt. Beim Bestehen eines äußeren Feldes wird nun der die Schwelle φ_m passierende Strom gleich der Gesamtströmung nach außen gesetzt, die im Gleichgewicht an einer Stelle mit dem Potential φ_m herrschen würde, während die Gesamtströmung nach innen an dieser Stelle in Wirklichkeit gleich Null ist, da keines der über die Schwelle φ_m hinausgeflogenen Elektronen diese wieder in umgekehrter Richtung passiert, sondern alle zur Anode fortgeführt werden. Soll diese Behandlung möglich sein, so muß allerdings im Falle der stationären Fortführung die Zahl der die Schwelle durchlaufenden Elektronen nicht anders sein, als sie es im wirklichen Gleichgewicht, also beim Vorhandensein einer gleich großen rückläufigen Strömung, für eine Stelle gleichen Potentials wäre. Es setzt dieses voraus, daß die zur Anode fliegenden und daher nicht zur Kathode zurückkehrenden Elektronen — diese sind es ja, die gegenüber dem Gleichgewichtszustand fehlen, — keine merklich thermische oder sekundäre Emission von Elektronen aus der Glühelektroden-

Oberfläche veranlassen würden, und daß sich weiterhin die zwischen der Glühoberfläche und der Potentialschwelle φ_m befindlichen Elektronen gegenseitig kaum beeinflussen. Ihre Bewegung wird dann durch das Fehlen der zur Anode geflogenen Elektronen nicht geändert, und es ist im Falle der stationären Fortführung die Geschwindigkeitsverteilung und Menge der nach außen strömenden Elektronen dieselbe wie im wirklichen Gleichgewicht. Wir wollen diese Bedingungen vorläufig als erfüllt hinnehmen und uns erst später mit der eingehenden Diskussion befassen.

Von vornherein gelten diese Betrachtungen, die ja auf der Geschwindigkeitsverteilung einer überall gleich gerichteten Strömung beruhen, streng nur für unendlich große Elektroden und ebene Anordnung. Als quasiebene Anordnungen können jedoch alle diejenigen betrachtet werden, bei denen der Krümmungsradius der φ_m — Potentialfläche groß ist gegen den Abstand x_m, was ja bei Sättigungsstrommessungen, wo $x_m \approx 10^{-4}$ cm ist, normalerweise immer zutrifft, aber nicht immer bei raumladungsbedingten Schwellen und erst recht nicht bei Gegenfeldern, weshalb für letztere Fragen besondere Betrachtungen angestellt werden müssen.

§ 3. Geschwindigkeitsverteilung und einseitige Strömung im Elektronengas.

Wollen wir jetzt aus der Geschwindigkeitsverteilung die einseitige Gesamtströmung der Elektronen an der Potentialschwelle φ_m bei der Konzentration c bestimmen, so gehen wir von der Annahme aus, daß sich die Elektronen wie die Moleküle eines idealen Gases verhalten und somit auch dem Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz gehorchen. Da die Gesamtzahl der Elektronen im Kubikzentimeter bei der betreffenden Konzentration gleich $N \cdot c$ ist, so beträgt[1]) zufolge dieses Gesetzes für eine abs. Temperatur T die Zahl der Elektronen pro Kubikzentimeter, deren Geschwindigkeitskomponenten zwischen

$$\left\{\begin{matrix} u \text{ und } u + du \\ v \text{ und } v + dv \\ w \text{ und } w + dw \end{matrix}\right\} \quad \text{liegt,}$$

$$\frac{N \cdot c}{\alpha^3 \pi^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{u^2+v^2+w^2}{\alpha^2}} du\, dv\, dw \tag{15}$$

[1]) Siehe Band 8 u. 9 dieses Handbuches.

wobei $\alpha = \sqrt{\frac{2\,k\,T}{m}}$ eine mittlere Geschwindigkeit der Elektronen, die die Elementarmasse m besitzen, bei der betreffenden Temperatur darstellt. Da wir eine unendlich große, ebene Anordnung voraussetzen, spielen die seitlichen Geschwindigkeiten v und w für diese Frage keine Rolle, und wir brauchen nur die Gesamtzahl der Teilchen im Kubikzentimeter zu betrachten, deren Geschwindigkeit zwischen u und u + d u liegt. Diese ist aber

$$f(u)\,d\,u = N \cdot c \frac{1}{\alpha^3 \pi^{\frac{3}{2}}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} d\,v \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{w^2}{\alpha^2}} d\,w \cdot \left[e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} d\,u\right]. \qquad (16)$$

Benutzen wir hierbei die bekannte Lösung des Integrals

$$\int_0^\infty e^{-x^2}\,d\,x = \tfrac{1}{2}\sqrt{\pi},$$

so nimmt Gleichung (16) die Form an;

$$f(u)\,d\,u = N \cdot c \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} d\,u.$$

Die Anzahl der Elektronen, die mit einer zwischen u und u + d u liegenden Geschwindigkeit in der Sekunde einen zu u senkrechten Einheitsquerschnitt, der also parallel zur Kathodenfläche liegt, durchfliegen, ist nun gleich der Zahl f (u) d u der Elektronen, die in diesem Intervall vorhanden sind, multipliziert mit ihrer eigenen Geschwindigkeit u, also gleich

$$u \cdot f(u)\,d\,u,$$

und folglich die Gesamtzahl sämtlicher Elektronen, die mit beliebiger Geschwindigkeit die Flächeneinheit 1 cm² pro Sekunde durchfliegen:

$$s = \int_0^\infty u\,f(u)\,d\,u$$

oder nach Ausrechnung

$$s = N \cdot c \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}} = N\,c \sqrt{\frac{k\,T}{2\,m\,\pi}}\ 1/\text{cm}^2\,\text{sec}. \qquad (17)$$

Hierbei stellt $\sqrt{\frac{k\,T}{2\,m\,\pi}}$ die mittlere Geschwindigkeit einer einseitigen Strömung dar. Um aus dieser Zahl der strömenden Elektronen die elektrische Stromstärke in Ampere zu erhalten, muß noch mit der Elementarladung e des Elektrons (in Coulomb) multipliziert werden, so daß wir schließlich für die Elektronenstromstärke, die durch einen

der Glühkathode parallelen Einheitsquerschnitt an der Stelle mit der Gleichgewichtskonzentration c hindurchfließt, die Beziehung erhalten

$$i_0 = \mathsf{N}\,c\,e\sqrt{\frac{kT}{2m\pi}}\ \text{Amp/cm}^2. \tag{18}$$

Führen wir in diese Gleichung jetzt noch den durch (14) gegebenen Wert der Konzentration c an der Potentialschwelle mit $\varphi = \varphi_m$ und dem Wert von Γ nach (10) ein, so haben wir die gesuchte Temperaturabhängigkeit des Elektronenstromes[1])

$$i = \frac{2\pi e m k^2}{h^3} T^2 e^{\frac{\mu_1^{(g)} - \mu - \mathsf{F}(\varphi_m - \Phi)}{R \cdot T}}\ \text{Amp/cm}^2. \tag{10a}$$

Fassen wir die einzelnen Glieder des Exponenten entsprechend (13) und (14) zusammen, so nimmt diese Gleichung die Form an:

$$i = \mathsf{A}\,T^2 e^{-\frac{[\mathfrak{K}]}{RT}}\ \text{Amp/cm}^2. \tag{19}$$

wobei A eine universelle Konstante ist, die bei Einsetzung der einzelnen Größen den zahlenmäßigen Wert

$$\mathsf{A} = \frac{2\pi m k^2 e}{h^3} = 60{,}2\ \text{Amp/cm}^2\ \text{Grad}^2 \tag{10b}$$

annimmt, während $[\mathfrak{K}]$, das sich von jetzt an speziell auf die Potentialschwelle φ_m beziehen soll, den Wert:

$$[\mathfrak{K}] = \mu_1^{(g)} - \mu - \mathsf{F}(\varphi_m - \Phi)$$

besitzt.

§ 4. Ist der Elektronendampf als ideales Gas zu behandeln?

Wir waren bei der Ableitung unserer Emissionsgleichung von verschiedenen Voraussetzungen ausgegangen, die jetzt noch im einzelnen zu betrachten sind, bevor wir zur Anwendung dieser Gleichung übergehen. Die grundlegende Voraussetzung war dabei die, daß es möglich sei, den Elektronendampf als ein ideales Gas anzusprechen. In den Jahren 1918 und 1919 entstand über diese Frage eine Diskussion zwischen

[1]) Der Faktor der rechten Seite wird zunächst

$$\mathsf{N}\,e\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\,\Gamma M^{\frac{3}{2}}\,T^{\frac{3}{2}}.\quad \text{Mit } \Gamma = \frac{(2\pi k)^{\frac{3}{2}}}{h^3\,\mathsf{N}^{\frac{5}{2}}}$$

erhält man den obigen Wert, wenn man berücksichtigt, daß $M/m = \mathsf{N}$ ist.

M. v. LAUE[1]) und W. SCHOTTKY[2]), aus der hervorging, daß diese Annahme des idealen Gasverhaltens für den Elektronendampf unter gewissen einschränkenden Bedingungen zulässig ist, die bei den praktisch vorkommenden Fällen hinreichend erfüllt sind. Und zwar darf die Konzentration der Elektronen eine obere Grenze nicht überschreiten, sie muß so klein sein, daß die Elektronen während des größten Teiles ihrer Bahn in ihrer Bewegung nicht wesentlich durch die elektrischen Felder der nächstbenachbarten beeinflußt werden. Diese Bedingung kann auch so ausgedrückt werden: Die mittlere kinetische Energie, die ein Elektron durch seine Wärmebewegung besitzt, muß erheblich größer sein, als die potentielle elektrische Energie, die es besitzt, wenn es einem anderen Elektron bis auf den mittleren Abstand der Elektronen bei der betreffenden Konzentration c nahegebracht wird.

Da nun die mittlere kinetische Energie eines heißen Gasatoms gleich $\frac{3}{2}\,k\,T$ ist und andererseits die potentielle Energie zweier gleicher Ladungen e, die sich im mittleren Abstand a gegenüberstehen, $\frac{e^2}{a}$ beträgt, so lautet diese Bedingung:

$$\frac{3}{2}\,k\,T \gg \frac{e^2}{a}. \tag{20}$$

Wird die Beziehung zwischen dem Abstand a und der Zahl $N \cdot c$ der Elektronen im Kubikzentimeter

$$a^3 = \frac{1}{N \cdot c} \tag{21}$$

in Gleichung (20) eingeführt, so nimmt diese die Form an:

$$\frac{3}{2}\,k\,T \gg e^2 (N \cdot c)^{\frac{1}{3}}. \tag{22}$$

Um zu sehen, wie weit diese Bedingung (22) für die normalen Temperaturen, bei denen die Verdampfung von Elektronen gemessen werden kann, erfüllt wird, müssen wir die Konzentration an der Potentialschwelle φ_m — nur für diese Stelle braucht ja die Bedingung erfüllt zu sein — der Berechnung zugrunde legen unter der Annahme, daß dort statisches Gleichgewicht herrscht. Es ist jedoch vorteilhafter, an Stelle der Konzentration c den mit dieser nach Gleichung (18) verknüpften Elektronenstrom $i_{(\varphi_m)}$ einzuführen. Allerdings erfolgte nun gerade die Berechnung des Stromes aus der Konzentration unter der Annahme des idealen Gaszustandes — das ist aber kein Grund

---

[1]) M. v. LAUE, Jahrb. d. Radioakt. **15**, 205 u. 257, 1918; Ann. d. Phys. **58**, 695, 1919; Phys. ZS. **20**, 202, 1919.

[2]) W. SCHOTTKY, Phys. ZS. **15**, 872, 1914, Phys. ZS. **20**, 49 u. 220, 1919.

gegen diesen Rechnungsgang, denn erweist sich die Bedingung für den idealen Gaszustand bei diesem Vorgehen als tatsächlich erfüllt, so ist auch unsere anfängliche Annahme und damit der Zusammenhang zwischen Konzentration und Strom gerechtfertigt. Wir erhalten durch die Umformung aus unserer Bedingung (22) die Beziehung

$$\frac{3}{2}\,\mathrm{k\,T} \gg \mathrm{e}^{\frac{5}{3}} \left(\frac{2\pi \mathrm{M}}{\mathrm{k\,T}}\right)^{\frac{1}{6}} \mathrm{i}_{(\varphi_\mathrm{m})}^{\frac{1}{3}}$$

und unter Auflösung nach dem Strom und Einsetzung der Zahlenwerte für die konstanten Glieder

$$\mathrm{i}_{(\varphi_\mathrm{m})} \ll 7 \cdot 10^6 \left(\frac{\mathrm{T}}{2000}\right)^{\frac{7}{2}} \mathrm{Amp/cm^2} \qquad (23)$$

Geben wir jetzt unserer Grenzbedingung einen festen, zahlenmäßigen Wert, und setzen fest, daß die kinetische Energie 100 mal größer sein soll als die mittlere potentielle Energie der Elektronen, so lautet unsere Gleichung (20)

$$\frac{3}{2}\,\mathrm{k\,T} \geqq 100\,\frac{\mathrm{e}^2}{\mathrm{a}}. \qquad (24)$$

woraus die der Gleichung (23) entsprechende Bedingung folgt:

$$\mathrm{i}_{(\varphi_\mathrm{m})} \leqq 7 \left(\frac{\mathrm{T}}{2000}\right)^{\frac{7}{2}} \mathrm{Amp/cm^2}. \qquad (23\mathrm{a})$$

Da die praktisch vorkommenden Stromstärken maximal und auch nur in seltenen Fällen 10—100 Amp/cm² betragen, sehen wir, daß unsere Bedingung (23), in den meisten Fällen sogar auch die verschärfte Bedingung (23a) hinreichend erfüllt ist[1]). Es ist daher vollkommen gerechtfertigt, den Elektronendampf als ein ideales Gas anzusprechen. Die Abweichungen von diesem Zustand sind so gering, daß sie in die Theorie nicht eingeführt zu werden brauchen. Günstig im Sinne einer Verminderung der gegenseitigen Wechselwirkung ist dabei noch der Umstand, daß die Konzentration an der Potentialschwelle, die zu dem gemessenen $\mathrm{i}_{(\varphi_\mathrm{m})}$ gehört, in Wirklichkeit nur halb so groß ist, wie in dem hier der Rechnung zugrunde gelegten Gleichgewichtsfalle, da der zur Glühelektrode zurückkehrende Strom an dieser Stelle vollkommen fehlt.

---

[1]) Außer der hier diskutierten, der van der Waalsschen Gasentartung analogen, wird man nach Fermi-Pauli (Zschr. f. Phys. 41, 81, 1927) auch die quantenmechanische Entartung des Elektronengases nachzuprüfen haben. Die Berechnung der hierfür maßgebenden Konstanten α [l. c.] ergibt bei $\mathrm{i} \sim 1$ Amp/cm² Werte $\alpha \sim 20$, also $\gg 1$, wodurch das quasiklassische Verhalten bis zu den höchsten erreichbaren Glühstromstärken garantiert ist. Vgl. hierzu auch § 11 dieses Kapitels.

§ 5. Einfluß der Sekundärstrahlung und echten Reflexion.

Eine weitere Voraussetzung, die der Ableitung der einseitigen Strömung aus der Konzentration zugrunde gelegt wurde, war die Annahme, daß im Falle der stationären Fortführung weder die Menge noch die Geschwindigkeitsverteilung der aus der Kathode unmittelbar austretenden Elektronen gegenüber dem Gleichgewichtszustand geändert sei. Diese beiden Zustände — stationäre Strömung und statisches Gleichgewicht — unterscheiden sich bei Betrachtung der Kathodenoberfläche ja nur dadurch, daß im ersteren Falle die Zahl der vom Außenraum zurückkehrenden Elektronen um die zur Anode fliegenden verringert ist. Im statischen Gleichgewicht werden alle aus der Kathode ausgetretenen Elektronen nach einer gewissen Zeit wieder zu dieser zurückkehren, und es fragt sich, ob durch diese, mit einer bestimmten Geschwindigkeit ankommenden Elektronen eine erneute Emission von Elektronen verursacht wird, die sich der primären Temperaturemission überlagert. Dies könnte einmal durch echte Reflexion der zurückkehrenden Elektronen selbst erfolgen, zum andern aber auch durch Loslösung eines oder mehrerer Sekundärelektronen, die durch ankommende Elektronen Energie zugeführt bekommen.

Aus der großen Zahl von Experimentaluntersuchungen, die in den letzten Jahren über dieses Gebiet gemacht wurden[1]), geht jedoch mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß bei den kleinen Geschwindigkeiten, wie sie die zurückkehrenden Elektronen besitzen, an Metalloberflächen beide Arten von sekundärer Emission nicht in nennenswerter Weise stattfinden. So läßt sich z. B. an Cu-Flächen feststellen, daß der Bruchteil der insgesamt sekundär ausgestrahlten Elektronen mit abnehmender Voltgeschwindigkeit der auftreffenden Elektronen rapid abnimmt, so daß auf das völlige Verschwinden des Sekundärstromes unterhalb etwa 10 Volt durchlaufener Spannung extrapoliert werden kann. Genauer untersucht O. STUHLMANN[2]) bei WOLFRAM das Anfangspotential, bei dem die erste sekundäre Emission (einschließlich der echten Reflexion) auftritt und findet, daß diese erst bei Voltgeschwindigkeiten von 3,72 Volt der Elektronen eintritt. Ist nun wie bei unseren Sättigungsstrommessungen überhaupt kein solches äußeres Feld vorhanden, das die zurückkehrenden Elektronen beschleunigt, so hat auch keines dieser zurückkehrenden Elektronen eine größere Geschwindigkeit, als der Temperaturbewegung entspricht und es werden

---

[1]) Es sei nur an die grundlegenden Arbeiten von LENARD und seinen Schülern erinnert.

[2]) O. STUHLMANN, Phys. Rev. 23, 296. 1924.

praktisch alle vollkommen adsorbiert. Zudem ist eine große Genauigkeit bei diesen Betrachtungen nicht erforderlich, da einige Prozente, die eventuell doch reflektiert werden, keine Rolle spielen[1]).

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Einen hochinteressanten theoretischen Beitrag zur Frage der Elektronenreflexion mit kleinen Geschwindigkeiten an Metallen hat in einer vom Dezember 1927 datierten Arbeit L. NORDHEIM geliefert (Zs. f. Phys. **46**, 833—855, 1928.) NORDHEIM macht im Verlauf seiner auf quantenmechanischer Grundlage durchgeführten Untersuchung hauptsächlich zwei Ursachen geltend, welche eine verhältnismäßig starke Reflexion langsamer Elektronen bewirken können. Die eine Ursache wäre eine sehr abrupte Potentialänderung an der Grenzschicht Metall — Vakuum; diese würde nach der Quantenmechanik auch dann eine Reflexion ergeben, wenn sie nach der klassischen Rechnung den auftreffenden Elektronen eine plötzliche Beschleunigung in Richtung auf das Metall zu erteilen würde. NORDHEIM errechnet für diesen Fall unter der Annahme eines völlig unstetigen Sprunges Reflexionskoeffizienten von 75 bis 82%, je nach der mittleren Geschwindigkeit der ankommenden Elektronen; je kleiner die Geschwindigkeit, desto größer die Reflexion. Unter Berücksichtigung der räumlichen Ausdehnung des Potentialsprunges über ein oder mehrere Atomabstände rechnet NORDHEIM bei reinen Metallen mit Reflexionskoeffizienten von ca. 50% für Elektronen von ca. $^1/_{10}$ Volt Geschwindigkeit. Gegen diese Annahme wird man vorläufig experimentell nichts Sicheres einwenden können, weil auf einen etwaigen Wiederanstieg der Reflexion bei sehr kleinen Geschwindigkeiten der auftreffenden Elektronen bisher noch nicht geachtet worden ist.

Eine zweite, auch vom klassischen Standpunkt verständliche Ursache für merkliche Reflexion würde nach NORDHEIM dann gegeben sein, wenn die auftreffenden Elektronen, ehe sie ins Metallinnere eindringen, ein der Anziehung des Metalls entgegengesetzt gerichtetes Potentialgefälle zu durchlaufen haben, wie es durch eine außerhalb der Metallanziehungssphäre angeordnete elektrische Doppelschicht (positive Schicht nach außen) gegeben wäre. Es würden dann die von außen kommenden Elektronen, deren Geschwindigkeit nicht ausreicht, diese Potentialschwelle zu überwinden, auch nach der klassischen Theorie total reflektiert werden; quantenmechanisch erscheint allerdings hier der Effekt etwas abgeschwächt, indem bei sehr geringer Breite dieser Schwelle ihre Wirkung erheblich geringer sein würde als nach der klassischen Theorie. Dieser Effekt soll besonders bei der thorierten Wolframoberfläche auftreten (vgl. Kap. 8, besonders § 2) und die eigentliche Erklärung für die zu kleinen beobachteten Konstanten A der Formel (19) bei der Thoriumemission liefern.

Voraussetzung der NORDHEIMschen Berechnungen ist, daß die durch die atomistische und elektronische Struktur der Oberfläche bedingten Streuungs- und Verlusteffekte zu vernachlässigen sind und daß für den zweiten Fall die Influenzeffekte (mit Einschluß der Bildkraftwirkung), welche von den durch herannahende Elektronen deformierten Elektronenkomplexen (des Metalls und der aufgelagerten Schicht) ausgehen, die elektrostatische Wirkung der angenommenen Doppelschicht nicht soweit kompensieren, daß das Gesamtfeld zwar geschwächt, aber immer noch ein anziehendes ist. (Forts. nächste S.)

Die meisten Untersuchungen über die echte Reflexion und die Sekundäremission wurden jedoch an kalten Elektroden vorgenommen. Es besteht daher noch die Möglichkeit, daß bei heißen Elektroden durch die Energie der zurückkehrenden Elektronen an der Auftreffstelle eine örtliche Temperaturerhöhung und damit verbundene stärkere, lokale Primäremission auftreten könnte. Die Wärmeleitzahl der Metalle ist aber so groß, daß sich dieser lokal zugeführte Überschuß an Energie längst über Tausende von Atomen verbreitet hat, ehe bei den in Frage kommenden Temperaturen von den betreffenden Komplexen erneut ein Elektron ausgesandt wird. Durch diese Energiezufuhr kann also nur eine Erhöhung der mittleren Temperatur der Kathoden eintreten, entsprechend dem später noch zu behandelnden Abkühlungseffekt bei der Emission, der aber eliminiert werden kann, indem den Berechnungen die wahre Temperatur der Kathode in dem betreffenden Betriebsfall zugrunde gelegt wird. Es kann daher wohl mit Recht angenommen werden, daß auch bei stationärer Strömung die Menge der aus der Kathode austretenden Elektronen von der im Gleichgewichtszustand nicht wesentlich verschieden ist.

§ 6. Die freie Weglänge im Elektronengas.

Hatten wir im vorigen Kapitel gezeigt, daß durch das Fortführen von Elektronen von der Kathode die aus dieser austretende Menge nicht wesentlich geändert wird, so muß dasselbe jetzt auch noch für

---

Die sehr interessanten neueren Untersuchungen über eine DE BROGLIE-Reflexion der auftreffenden Elektronen haben bisher leider noch kein schlüssiges Material über die Gesamtreflexion bei kleinen Geschwindigkeiten erbracht. Aus einer Untersuchung von J. B. BRINSMADE [Phys. Rev. (IV) **30**, 494—500, 1927) scheint nur hervorzugehen, daß der Bruchteil der in der Einfallsrichtung echt, d. h. mit völliger Geschwindigkeit reflektierten Elektronen, zwischen 0 und 5 Volt Geschwindigkeit weniger als 5% der gesamten (d. h. insbesondere mit kleinen Geschwindigkeiten) reflektierten Elektronen beträgt. Das würde doch immerhin auf eine sehr untergeordnete Rolle der echten Reflexion hindeuten.

Experimentelle Untersuchungen der Gesamtreflexion an reinen und mit Oberflächenschichten besetzten Metallen erscheinen nach der skizzierten Entwicklung von neuem wichtig, besonders für Geschwindigkeiten unter 1 Volt. Um diesen Untersuchungen nicht vorzugreifen, wollen wir den im Text eingenommenen Standpunkt in der Weise berichtigen, daß wir in Formel (19) einen Faktor (1 — R) (R Reflexionskoeffizient der Elektronen) hinzugefügt denken, der auch bei den späteren Diskussionen (Kap. 1, § 8) zu berücksichtigen wäre. Die vollständige Emissionsgleichung würde dann lauten:

$$i = (1 - R)\,\mathsf{A}T^2 e^{-\frac{[\mathfrak{K}]}{RT}}. \qquad (19a)$$



die Geschwindigkeitsverteilung im Potentialminimum φ_m bewiesen werden. Diese Annahme wird sicher dann zutreffen, wenn im statischen Gleichgewicht ein austretendes Elektron auf einem Weg, der gleich der Entfernung der Potentialschwelle von der glühenden Fläche ist, nicht merklich durch andere Elektronen beeinflußt wird. Um dies zu prüfen, müssen wir die freie Weglänge der Elektronen im Elektronengas in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration berechnen.

Die bekannten Weglängenformel für ein ideales Gas mit der Konzentration c und dem Durchmesser d der Moleküle lautet:

$$\Lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,N\,c\,d^2}\ \text{cm.} \tag{25}$$

Da jedoch die Abstoßungskraft bei der Annäherung zweier Elektronen ganz allmählich wächst, müssen wir zuerst, um diese Formel überhaupt anwenden zu können, einen Durchmesser der „Abstoßungssphäre“ einführen, der dem in der Gastheorie angenommenen Durchmesser der starren kugelförmigen Moleküle entspricht. Wir wollen ähnlich wie im § 4 definieren, daß ein Elektron dann in die Abstoßungssphäre eines anderen eintritt, wenn die potentielle, elektrische Energie zwischen beiden den hundertsten Teil der kinetischen Energie eines einzelnen ausmacht. Diese Bedingung drückt dasselbe aus wie Gleichung (24) und lautet:

$$\frac{e^2}{d} = \frac{1}{100} \cdot \frac{3}{2}\,k\,T \tag{26}$$

wenn d der Durchmesser der Abstoßungssphäre ist. Drücken wir c wiederum durch den in einer Richtung fließenden Strom mittels Gleichung (18) aus, so ergibt sich durch Kombinieren von (25) und (26)

$$\Lambda = \frac{T^{\frac{5}{2}}}{i} \cdot \frac{9 \cdot k^{\frac{5}{2}}}{8 \cdot 10^4\,\pi^{\frac{3}{2}}\,m^{\frac{1}{2}}\,e^3} = \frac{T^{\frac{5}{2}}}{i} \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}$$

wenn i in Amp/cm^2 eingesetzt wird. Führen wir in diese Gleichung eine mittlere Versuchstemperatur von $T = 2000^0\,K$ ein, so wird

$$\Lambda = 5 \cdot 10^{-4}/i\ \text{cm.}$$

Wir sehen also, daß selbst bei dieser scharfen Eingrenzung auch bei großen Stromstärken die mittlere freie Weglänge so groß ist, daß „Zusammenstöße“ auf dem Wege zum Minimumpotential, der ja bei Sättigung nur ca. 10^{-4} cm beträgt, kaum vorkommen, daß also durch das Fortführen von Elektronen auch die Geschwindigkeitsverteilung auf

diesem Gebiet nicht beeinflußt wird. Allerdings wird die Stromdichte mit Annäherung an die Metalloberfläche immer größer. Diese Schichten sind aber wiederum so dünn, daß in ihnen erstens sehr geringe freie Weglängen zur Vermeidung von Zusammenstößen ausreichen und zweitens der mittlere Abstand der Elektronen eben wegen der geringen Schichtdicke weit größer ist als die normale für dickere Schichten entwickelte Rechnung bei der betreffenden Konzentration ergibt.

§ 7. Der Sättigungsstrom.

In § 2 hatten wir den Sättigungsstrom als den Strom definiert, der zur Anode übergeht, wenn durch genügend hohe äußere Spannung die Raumladung überwunden ist, so daß alle Elektronen, die sich aus der Wirkungssphäre der Atomfelder befreien können, auch tatsächlich zur Anode gelangen. Wir hatten jedoch auch gleichzeitig gesehen, daß durch das angelegte äußere Feld die Höhe der Potentialschwelle, die durch das Zusammenwirken dieses äußeren mit dem Atomfeld vor der Kathode entsteht, beeinflußt wird, so daß der Sättigungsstrom außer von der Temperatur auch noch von dieser äußeren Spannung abhängig ist, und zwar in einer später noch zu behandelnden Gesetzmäßigkeit. Um nun den allein durch die Temperatur der Kathode bedingten Elektronenstrom zu erhalten, ist es notwendig, die Stromwerte, die ja zwecks Überwindung der Raumladung bei genügend hohen Anodenspannungen gemessen werden müssen, auf die Anodenspannung Null zu reduzieren. Es geschieht dies am besten auf graphischem Wege, indem die Logarithmen der Stromwerte, die für jede Temperatur als Funktion der Anodenspannung bestimmt werden müssen, über der Wurzel aus der Anodenspannung aufgetragen werden (vgl. Kap. 11). Diese Darstellung ergibt im Gebiet mäßig hoher Spannungen eine gerade Linie, die bei dem gesuchten Stromwert die Ordinate schneidet. Wir wollen diesen auf die Spannung Null extrapolierten Sättigungsstrom als den „Sättigungsstrom“ schlechthin mit i_s bezeichnen; alle weitere Auswertungen sollen sich auf ihn beziehen.

Es ist dies der Strom, der einer Potentialschwelle $\varphi_m = \varphi_0$ entspricht, wobei φ_0 das Potential ist, das sich im Dampfraum einstellen würde, wenn kein äußeres Feld vorhanden wäre, und wenn bei der betreffenden Temperatur keine, dieses Potential durch ihre Eigenladung ändernden Elektronen aus dem Metall austreten würden. In den meisten Fällen genügt es allerdings, wenn wir unseren Betrachtungen den Strom zugrunde legen, der eine $\sim 10^{-4}$ cm von der Kathode entfernt liegende Grenzfläche G passiert, da das Potential in dieser Entfernung durch

äußere Felder nur gering beeinflußt wird. Wir können daher praktisch $\varphi_g \approx \varphi_0$ setzen und wollen das Potential in dieser Grenzfläche fortan auch einfach mit φ bezeichnen[1]).

§ 8. Die Emissionsgleichung.

Betrachten wir jetzt unsere somit in jeder Weise definierte und in ihrer Gültigkeit genau abgegrenzte Emissionsgleichung:

$$i_s = \mathsf{A}\,T^2 e^{-\frac{\mu_i^{(g)} - \mu - \mathsf{F}(\varphi - \Phi)}{R \cdot T}} = \mathsf{A}\,T^2 e^{-\frac{[\mathfrak{K}]}{RT}} \text{Amp/cm}^2$$

in der die Abkürzung $[\mathfrak{K}]$ fortan ebenfalls in dem speziellen Sinne gebraucht ist, daß das in $[\mathfrak{K}]$ auftretende Potential φ gleich φ_0 oder φ_g gesetzt wird.

Wir machen zunächst noch einige Bemerkungen über die Bedeutung und die Maßeinheit dieser Größe $[\mathfrak{K}]$ sowie anderer Schreibweisen der Emissionsgleichung. $[\mathfrak{K}]$ tritt in der allgemeinen thermodynamischen Theorie an die Stelle der in der RICHARDSONschen Theorie als Austrittsarbeit (meist mit dem Buchstaben w) bezeichneten Größe und besitzt das entgegengesetzte Vorzeichen wie das chemische Potential μ des Metalls. Es ist als ein Teil der bei Fortführung der Elektronen aus dem Metall in den Dampfraum zu leistenden Arbeit stets eine positive Größe. Wir wollen diese Größe auch hier als Austrittsarbeit bezeichnen, indem wir uns bewußt bleiben, daß sie in Wirklichkeit nur einen Normalanteil der Gesamtarbeit darstellt, ist doch die gesamte, beim Austritt der Elektronen in den Dampfraum zu leistende Arbeit zufolge unserer Gleichgewichtsbedingung gerade gleich Null. Es bedeutet bei uns die Austrittsarbeit $[\mathfrak{K}]$ die Summe von erstens der chemischen Arbeit, um die Elektronen von ihrem chemischen Potential μ des Metallinnern auf das innere chemische Potential $\mu_i^{(g)}$ des idealen Gaszustandes zu bringen, und zweitens der elektrischen Arbeit beim Überwinden der Potentialdifferenz $(\varphi - \Phi)$. Dabei wird $[\mathfrak{K}]$ in Joule/Mol angegeben, wenn die Faradaykonstante F in Coulomb/Mol eingesetzt wird. Im allgemeinen ist es jedoch üblicher die Austrittsarbeit durch ihr in Volt gemessenes Spannungsäquivalent, das die Elektronen durchlaufen müßten, auszudrücken — dieses soll als Austrittsarbeit schlechthin und mit ψ^-

---

[1]) Ebenso soll auch das chemische Potential des Elektronendampfes in der Grenzfläche G durch den tief gestellten Index $_g$ also mit $\mu_g^{(g)}$ bzw. $\mu_{ig}^{(g)}$ bezeichnet werden.



bezeichnet werden — oder aber alle im Exponenten der Emissionsgleichung stehenden Glieder bis auf die Temperatur T zu einer Größe b zusammenzufassen, so daß dann deren einfachste Form lautet:

$$i_s = \mathsf{A}\, T^2 e^{-\frac{b}{T}} \mathrm{Amp/cm^2}. \qquad (27)$$

Zwischen der Größe b, der Voltaustrittsarbeit ψ^- und der Austrittsarbeit $[\mathfrak{K}]$ besteht dabei die Beziehung

$$b = \frac{[\mathfrak{K}]}{R} = \frac{\mathsf{F} \cdot \psi^-}{R} = 11\;613\, \psi^- \text{ Grad.}$$

Diese Emissionsgleichung (27), die wir nunmehr der weiteren Diskussion zugrunde legen, ist in ihrem Aufbau mit der neueren Form der Richardson-Laue-Dushmanschen Elektronenemissionsgleichung vollkommen identisch. Es kommt jedoch sehr auf die Deutung der darin auftretenden Größen an.

Was zunächst die Größe A betrifft, so ist diese zufolge unserer Ableitung eine universelle, materialunabhängige Konstante, die in ihrer Größenordnung, wie bereits in der Einleitung gesagt, erstmalig von O. W. Richardson[1]) berechnet wurde, während es das Verdienst von S. Dushman[2]) ist, in den letzten Jahren mit besonderem Nachdruck auf die universelle Eigenschaft dieser Konstanten hingewiesen zu haben, wenn ihre richtige Größe auch schon vorher in den Arbeiten von M. v. Laue[3]) enthalten war. Nach den Betrachtungen von § 3 dieses Kapitels hat A den numerischen Wert:

$$\mathsf{A} = \frac{2\pi m k^2 e}{h^3} = 60{,}2 \text{ Amp. cm}^{-2} \text{ Grad}^{-2}.$$

Außer dieser somit bekannten Konstanten A kommt als einzige Unbekannte jetzt nur noch das der Austrittsarbeit proportionale Glied b in dieser Gleichung vor, das auf experimentellem Wege durch Messung von Sättigungsströmen als Funktion der Temperatur näher untersucht werden kann. In manchen Theorien wird diese Austrittsarbeit als eine konstante von der Temperatur unabhängige und für jedes Material charakteristische Größe angesehen. Wenn dies zutrifft, was für gewisse reine Metalle in der Tat der Fall zu sein scheint, so läßt sich sowohl die Größe von A als auch die Austrittsarbeit auf graphischem

---

[1]) O. W. Richardson, Phil. Mag. 28, 633. 1914.

[2]) S. Dushman, Phys. Rev. 21, 623. 1923.

[3]) M. v. Laue, Jahrb. d. Radioakt. 15, 205 u. 257. 1918; Berl. Ber. 28/34, 334. 1923.



Wege aus den Messungen bestimmen. Wird nämlich Gleichung (27) logarithmiert, so lautet sie:

$$b \cdot \frac{1}{T} = \ln i_s - 2 \ln T - \ln A.$$

Wird hier $x = \frac{1}{T}$ und $y = \ln i_s - 2 \ln T$ eingeführt, so ergibt sich:

$$b \cdot x = y - \ln A$$

Diese Gleichung stellt eine Gerade dar, deren Neigung gegen die x-Achse der Größe b proportional ist und die an der Stelle $y = \ln A$ die y-Achse schneidet. Stellt man nun die experimentell gefundenen Werte in dieser Weise mit $\frac{1}{T}$ als Abszisse und $(\ln i_s - 2 \ln T)$ als Ordinate dar, so erhält man in der Tat für die meisten Materialien mit großer Genauigkeit eine Gerade (s. § 9 dieses Kap.), aus deren Verlauf die Größe b bis auf Bruchteile von Prozenten genau bestimmt werden kann. Wenn auch die experimentelle Bestimmung der Größe A hierbei bei weitem nicht so genau und zuverlässig erfolgen kann — verursacht doch wegen der Form der Emissionsgleichung, bei der T im Exponenten auftritt, ein prozentisch geringer Fehler in der Temperatur einen außerordentlich viel größeren Fehler im Wert von A — so ergeben doch die Messungen an reinen Metalloberflächen von Wolfram, Molybdän und Tantal einen Wert von A, der dem errechneten sehr nahe kommt. Andererseits liefern aber die Untersuchungen an einigen Metallen wie Zircon und Hafnium und vor allem an mit Fremdatomen bedeckten Oberflächen wie thorierten oder oxydierten Wolframkathoden zwar gerade Linien, aber bedeutende Abweichungen von dem theoretischen Wert von A, sowohl nach zu großen wie zu kleinen Werten, die nicht durch irgendwelche Falschmessungen zu erklären sind.

Da nun bei der hier gegebenen allgemeinen und praktisch voraussetzungslosen Ableitung der Emissionsgleichung an der Bedeutung und der Größe von A kaum gezweifelt werden kann, lassen sich diese Abweichungen nur durch eine Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit erklären — eine Annahme, die O. W. Richardson schon sehr früh erwogen hat, und die in neuerer Zeit durch C. Zwikker[1]) nachgeprüft wurde. In erster Annäherung kann dabei für b eine lineare Temperaturabhängigkeit angenommen werden, so daß diese Größe die Form

$$b = b_0 + \beta T$$

annimmt.

[1]) C. Zwikker, Proc. Acad. Amsterdam 24, 1. 1926.

Durch Einführen in die Emissionsgleichung (27) erhalten wir

$$i_s = \mathsf{A}\, e^{-\beta}\, T^2\, e^{-\frac{b_0}{T}} \text{ Amp/cm}^2. \tag{28}$$

Wir sehen also, daß wenn b temperaturabhängig ist, auf dem beschriebenen graphischen Wege gar nicht die Konstante A bestimmt werden kann, sondern nur das Glied $\mathsf{A} e^{-\beta}$, das der Kürze halber mit $\mathfrak{A}$ bezeichnet werden soll, und eine gewisse auf $T = 0$ extrapolierte Austrittsarbeit b_0. Da der Temperaturkoeffizient sowohl positive wie negative Werte annehmen kann, erklären sich auf diese Weise zwanglos die verschiedentlichen Abweichungen der beobachteten $\mathfrak{A}$-Werte von dem theoretisch geforderten Wert von A. Unter Benutzung dieses theoretischen Wertes kann aus der graphisch ermittelten Konstante $\mathfrak{A} = \mathsf{A} \cdot e^{-\beta}$ leicht sowohl Größe wie Vorzeichen von β errechnet werden[1]).

Im allgemeinen wird aber wegen der damit zu erreichenden größeren Genauigkeit neben der graphischen Auswertung noch eine rechnerische zu empfehlen sein. Es kann diese entsprechend dem Vorgehen von S. Dushman, H. N. Rowe, J. Ewald und C. A. Kidner[2]) mit Hilfe der Emissionsgleichung (27) erfolgen, indem für jeden Versuchswert durch Einsetzen des theoretischen Wertes von A der zugehörige Wert von b errechnet wird. Im allgemeinen wird dieser eine Temperaturabhängigkeit aufweisen, aus der b_0 und β entnommen werden kann. Oder aber es wird nach dem Beispiel von C. Zwikker durch Einsetzen verschiedener $\mathfrak{A}$-Werte in Gleichung (28) der Wert $\mathfrak{A}$ bestimmt, der mit einem konstanten b_0 am besten den Versuchswerten genügt, und aus dem dann ebenfalls der Temperaturkoeffizient β errechnet werden kann.

§ 9. Experimentaluntersuchungen der Elektronenemission reiner Metalle.

Wegen des exponentiellen Charakters unserer im vorigen Kapitel besprochenen Emissionsgleichung ändert sich der zu messende Emissionsstrom bereits bei verhältnismäßig kleinen Temperatursteigerungen um

---

[1]) Läßt man einen von Null erheblich verschiedenen Reflexionskoeffizienten R nach Gleichung (19a), Anmerkung S. 39 zu, so ist die allgemeinere Bedeutung von $\mathfrak{A}$ gegeben durch

$$\mathfrak{A} = \mathsf{A} \cdot e^{-\beta}\,(1 - R)$$

Die hier erörterte Errechnung des wahren (variablen) b aus A und der Emissionsgleichung (also speziell die getrennte Ermittlung von β) wird nach (19a) dann nur bei gesonderter Kenntnis von R möglich.

[2]) S. Dushman, H. N. Rowe, J. Ewald u. C. A. Kidner, Phys. Rev. 25, 338. 1925.



viele Zehnerpotenzen. So erhielt z. B. SMITH[1]) bei Untersuchung der Emission von Wolfram zwischen 1050^0 K und 2300^0 K, also bei einer Temperaturänderung von ca. 100 % eine 10^{12}fache Erhöhung des Emissionsstromes von $i_s = 2{,}35 \cdot 10^{-13}$ bis auf $i_s = 6{,}74 \cdot 10^{-1}$ Amp/cm². Werden diese Stromwerte in linearem Maßstab als Funktion der Temperatur graphisch dargestellt, so ergeben sich die charakteristischen

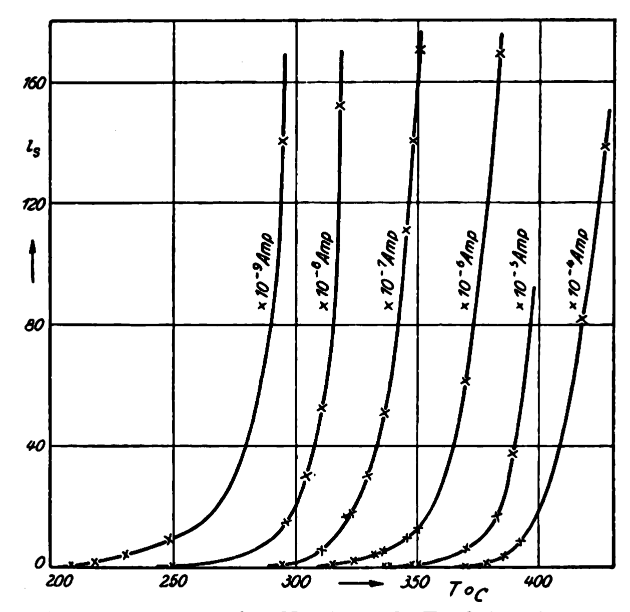


Fig. 2. Sättigungsstrom des Natrium als Funktion der Temperatur (nach O. W. RICHARDSON).

Exponentialkurven, wie sie Fig. 2 zeigt, die einer Untersuchung der Emission des Natriums von RICHARDSON[2]) entnommen ist. Alle Meßwerte lassen sich nur dadurch auf einem Diagrammblatt unterbringen, daß verschiedene Kurvenäste, die eigentlich aneinandergesetzt zu denken wären, mit je zehnfach vergrößertem Maßstab nebeneinandergereiht werden.

In diesem Kapitel sollen nur die Messungen der Emission von reinen Metalloberflächen besprochen werden. So einfach wie diese experimentelle Aufgabe scheint, so große Schwierigkeiten stellen sich ihr doch entgegen, so daß von den vielen Arbeiten, die auf diesem Gebiet vorliegen, nur wenige zu unbedingt zuverlässigen Ergebnissen geführt haben.

[1]) K. K. SMITH, Phil. Mag. 29, 802. 1915.

[2]) O. W. RICHARDSON, Phil. Trans. A, 101, 497. 1903.

Die zu untersuchenden Materialien werden meist in Form dünner Drähte (0,01 — 0,3 mm Durchmesser) oder Folien verwendet und durch Heizung mit elektrischem Strom auf die erforderliche Temperatur gebracht. Sie müssen dabei frei sein von allen Verunreinigungen, die meist ein großes Emissionsvermögen besitzen, und vor Gebrauch durch Ausglühen im Vakuum bei Temperaturen, die ihrem Schmelzpunkt möglichst nahe liegen, von okkludierten Gasen und Oberflächenschichten gereinigt werden. Bei den Messungen sind eine Reihe von Fehlerquellen zu beachten und Korrekturen anzubringen, die schon hier Erwähnung finden sollen, trotzdem die experimentellen Hilfsmittel erst im II. Teil bei Behandlung der Herstellung von Glühelektroden näher behandelt werden sollen. Neben der Korrektur, die durch die in § 7 besprochene Spannungsabhängigkeit des Sättigungsstromes erforderlich wird, muß bei der Bestimmung der emittierenden Oberfläche vor allem bei tieferen Kathodentemperaturen der abkühlende Einfluß der Haltedrähte an den Stromzuführungs- und Halterungsstellen berücksichtigt werden. Größte Sorgfalt ist auf die Messung der Temperatur und die Herstellung des besten Hochvakuums zu verwenden, besonders wenn es sich um die Bestimmung von A oder des Temperaturganges von b handelt. Das Schwierigste ist wohl die hinreichende Entgasung; denn schon geringe Gasreste oder Spuren von Verunreinigungen rufen, wie LANGMUIR[1]) gezeigt hat, bedeutende Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit und damit der Austrittsarbeit hervor. Um ein gutes Vakuum herstellen und aufrecht erhalten zu können, werden daher meistens alle Metallteile im Versuchsrohr aus schwer schmelzbaren Materialien, die sich bei höchsten Temperaturen reinigen und entgasen lassen, hergestellt, oder es werden solche Metallteile überhaupt vermieden, indem durch Zerstäuben von Metallen auf der Glaswand des Versuchsrohres ein leitender Niederschlag erzeugt und als Auffangelektrode benutzt wird. Bei Abkühlung auf tiefe Temperatur wirken solche Niederschläge gleichzeitig noch als ausgezeichnete Sorbentien für Gasreste.

Am eingehendsten und zuverlässigsten von allen geeigneten Materialien sind wegen ihrer hohen Schmelzpunkte und der trotzdem guten Bearbeitungsmöglichkeit die drei Metalle Wolfram, Molybdän und Tantal untersucht. Bei Messungen an Wolframfäden ist dabei besonders auf Verunreinigungen durch das stark emittierende Thorium zu achten, das bei der normalen Herstellung solcher Fäden immer als Oxyd beigemengt wird. Es läßt sich dieses jedoch durch eine Ab-

---

[1]) J. LANGMUIR, Phys. ZS. 15, 516. 1914.

hängigkeit des Sättigungsstromes von der vorhergehenden Erhitzung und darauf folgende zeitliche Inkonstanz nachweisen und in den meisten Fällen durch geeignete Wärmebehandlung vollständig entfernen, wie später im Kapitel 8, § 2 gezeigt wird. An neueren Untersuchungen über diese Metalle liegen vor allem die erwähnten Arbeiten von DUSHMAN und Mitarbeitern[1]) und von ZWIKKER[2]) vor. Zur näheren

Tabelle 1.

Emission des reinen Wolframs in Abhängigkeit von der Temperatur.

Temperatur abs.	log I+8 Amp/cm²	b Grad
1470	0,5606	52600
1543	1,3614	52580
1640	2,2978	52530
1761	3,3280	52480
1897	4,2949	52590
2065	5,3296	52710
2239	6,2900	52520
		Mittel 52580

Erläuterung der bereits skizzierten Auswertungsmethoden sei aus diesen Arbeiten je eine Meßreihe wiedergegeben.

Aus der Arbeit von DUSHMAN und Mitarbeitern zeigt Tabelle 1 die bereits reduzierten und wegen des abkühlenden Einflusses der Enden korrigierten Sättigungsströme eines reinen, besonders hergestellten Wolframdrahtes für verschiedene Temperaturen. Unter Benutzung des Wertes von $A = 60{,}2\ \mathrm{Amp/cm^2\ Grad^2}$ erhalten die Autoren aus

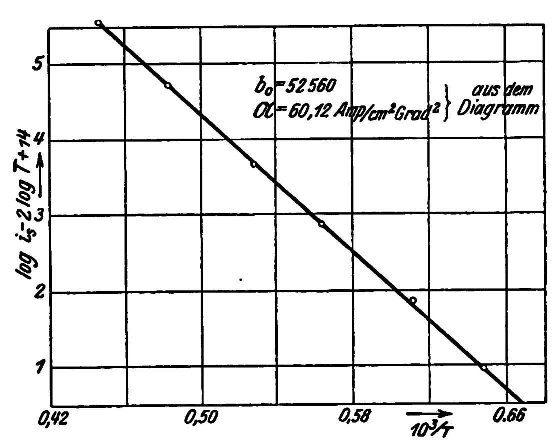


Fig. 3. Die Emission des reinen Wolframs (nach S. DUSHMAN u. Mitarbeiter).

[1]) S. DUSHMAN, H. N. ROWE, J. EWALD u. C. A. KIDNER, Phys. Rev. 25, 338. 1925.

[2]) C. ZWIKKER, Proc. Acad. Amsterdam 24, 1. 1926.

diesen Strömen und der Emissionsgleichung (27) die in der dritten Spalte angegebenen Werte von b, die um den Mittelwert b = 52580 schwanken. Fig. 3 zeigt die graphische Darstellung dieser Meßreihe. Aus der Neigung der erhaltenen Geraden wird $b_0 = 52560$ und $\mathfrak{A} = 60{,}12$ Amp/cm² Grad² bestimmt. Da letzterer Wert mit dem theoretischen innerhalb der Fehlergrenzen vollkommen übereinstimmt,

Tabelle 2.

Emission des Hafniums und die Werte von b für verschiedene Werte von $\mathfrak{A}$.

$\mathfrak{A} = A \cdot e^{-\beta}$		100	1000	10 000	100 000
Temp. abs.	i Amp/cm²	b			
1900	$4{,}80 \cdot 10^{-3}$	47500	51800	55700	60650
2000	$2{,}62 \cdot 10^{-2}$	46800	51400	56000	60670
2100	$1{,}23 \cdot 10^{-1}$	46200	51000	55900	60770
2200	$4{,}85 \cdot 10^{-1}$	45600	50600	55700	60810

kann die Austrittsarbeit des Wolframs sicherlich als temperaturunabhängig angenommen werden.

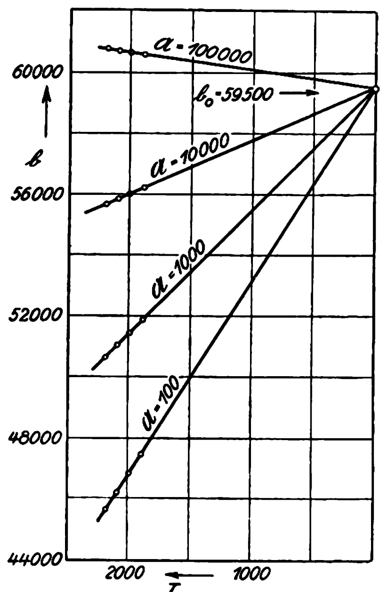


Fig. 4. Die Emissionskonstanten des Hafniums (nach C. ZWIKKER).

Aus der Arbeit von ZWIKKER ist in Tabelle 2 die Auswertung der Emissionsmessungen des Hafniums wiedergegen. In den ersten beiden Spalten sind wiederum die reduzierten Sättigungsströme mit den zugehörigen Temperaturen angegeben, während die anderen Spalten die Werte von b enthalten, die sich mit Hilfe der Emissionsgleichung durch Einsetzen verschiedener $\mathfrak{A}$-Werte errechnen und die in Fig. 4 als Funktion der Temperatur aufgetragen sind. Wir sehen aus dieser Darstellung, daß für alle Werte von $\mathfrak{A}$ die Größen b auf geneigten Geraden liegen, also noch linear von der Temperatur abhängig sind. Nur für einen Wert, der in der Tabelle nicht eingesetzt wurde, und zwar für $\mathfrak{A} = 55000$ wird $b = b_0 = 59500$ eine Konstante für alle Meßwerte. Da dieser Wert der extrapolierten Austrittsarbeit beim absoluten Nullpunkt entspricht, müssen alle Geraden auf der Ordinate

Tabelle 3.

Austrittsarbeiten reiner Metalle.

Material	Schmelzpunkt °K	Beobachter	𝔄 Amp/cm² Grad²	b_0 Grad	b Grad	ψ-Volt
Wolfram	3655	DUSHMAN und Mitarbeiter[1])	60,12	52560	52600 ± 250	4,53
		LANGMUIR[2])	—	—	50000	4,31
		SMITH[3])	—	56000	51700	4,46
		DAVISSON und GERMER[4])	—	—	52360	4,51
		SPANNER[5])	—	—	—	4,5
		ZWIKKER[6])	100	53100	53100	4,57
						Mittel[8]) = 4,48
Molybdän	2895	ZWIKKER[6])	65	51000	51000	4,38
		DUSHMAN und Mitarbeiter[9])	60,2	51300	51300	4,38
		LANGMUIR[2])	—	—	50000	4,3
						Mittel = 4,36
Tantal	3300	LANGMUIR[2])	—	—	48200	4,15
		DUSHMAN und Mitarbeiter[1])	50,2	47550	47800 ± 500	4,11
		HÜTTEMANN[7])	—	—	—	4,3
		SPANNER[5])	—	—	—	4,2
						Mittel = 4,2
Thorium massiver Draht	2623	ZWIKKER[6])	70	39400	38000	3,27
Zirkon		ZWIKKER[6])	3000	52400	43000	3,78
Hafnium		ZWIKKER[6])	55000	59500	43000	3,78

[1]) S. DUSHMAN, H. N. ROWE, J. EWALD und C. A. KIDNER, Phys. Rev. **25**, 338. 1925.

[2]) J. LANGMUIR, Phys. ZS. **15**, 516. 1914.

[3]) K. K. SMITH, Phil. Mag. **29**, 802. 1915.

[4]) C. DAVISSON und L. H. GERMER, Phys. Rev. **20**, 300. 1922.

[5]) H. J. SPANNER, Ann. d. Phys. **75**, 609. 1924.

[6]) C. ZWIKKER, Proc. Amsterdam **24**, 1. 1926.

[7]) W. HÜTTEMANN, Ann. d. Phys. **52**, 816. 1914.

[8]) Eine neue Untersuchung von A. H. WARNER, Proc. Nat. Acad. Amer, **13**, 56. 1927 ergibt, nach Umrechnung auf das T^2-Gesetz, den hiervon stark abweichenden Wert 4,25 Volt. Gesamtmittel 4,44 Volt.

[9]) Nach einer Berichtigung der unter [1]) zitierten Arbeit Phys. Rev. **29**, 857. 1927, Anmerk. 2.



T = 0 in diesem Punkt zusammenlaufen. Im Gegensatz zum Wolfram besitzt also Hafnium nach unserer Deutung eine stark temperaturabhängige Austrittsarbeit. Diese nimmt in dem Temperaturintervall von T = 0 bis T = 2000° K um ca. 1,1 Volt ab (extrapoliert).

In der Tabelle 3 sind schließlich die Ergebnisse für alle von diesen Autoren untersuchten Materialien zusammengestellt. Und zwar sind neben den Größen $\mathfrak{A}$ und b_0 auch noch die Werte von b und ψ^- für das Gebiet der Versuchstemperatur angegeben, wenn der Berechnung der theoretische Wert von A zugrunde gelegt wird. Außer den Ergebnissen dieser beiden Untersuchungen sind auch noch die einiger anderer

Tabelle 4.
Austrittsarbeiten reiner Metalle in Volt.

Gruppe I	IV	V	VI	VIII	VIII
K[1]) 0,43—0,48 bei 30°C	Zr[3]) 3,78	Ta[4]) 4,2	Mb[4]) 4,33	Fe[6]) 4,04	Pt 4,5[7])
1,15—1,32 bei 200°C					
Cu[2]) 4,38			W[4]) 4,48	Co[6]) 4,28	5,02[8])
Ag[2]) 4,08	Th[3]) 3,27		Ur[5]) 3,28		5,1[9])
					5,65[10])
Au[2]) 4,42				Ni[6]) 4,4	6,0[11])
					6,35[12])

Autoren beigefügt (einer Zusammenstellung in der Arbeit von Dushman und Mitarbeitern entnommen), wobei die Werte auf die quadratische Form der Emissionsgleichung umgerechnet und noch die Spannungskorrekturen entsprechend Kap. 4, § 7 angebracht wurden. Es zeigt die Tabelle, daß die Austrittsarbeiten dieser Metalle auch bei den verschiedenen Autoren nur um wenige hunderstel Volt voneinander abweichen, und daß ebenso die Werte von $\mathfrak{A}$ durchschnittlich in der geforderten Größen-

[1]) A. F. A. Young, Proc. Roy. Soc. London, **104**, 611. 1913.

[2]) A. Goetz, ZS. f. Phys. **42**, 329. 1927 und **43**, 531. 1927.

[3]) C. Zwikker, Proc. Amsterdam **24**, 1. 1926.

[4]) Mittelwert aus Tabelle 3. C. Zwikker, Physika **7**, 71—74. 1927 gibt 4,34 als letzten Wert.

[5]) S. Duhsman, Phys. Rev. **21**, 623. 1923. Zweifelhaft, ob als Oxyd oder metallisch untersucht.

[6]) F. Jentzsch, Ann. d. Phys. **27**, 129. 1908.

[7]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **13**, 17. 1923. (Die Austrittsarbeit wurde auf die neue quadratische Form der Emissionsgleichung umgerechnet.)

[8]) F. Deininger, Ann. d. Phys. **25**, 285. 1908.

[9]) F. Horton, Phil. Trans. A, **207**, 149. 1907.

[10]) O. W. Richardson, Phil. Trans. A, **207**, 1. 1906.

[11]) H. J. Spanner, Ann. d. Phys. **75**, 609. 1924.

[12]) L. A. DuBridge, Phys. Rev. **31**, 236. 1928.

ordnung von A liegen, so daß, mit Ausnahme von Zirkon und Hafnium, die Austrittsarbeiten dieser Metalle von der Temperatur unabhängig zu sein scheinen. Die Messungen der Thoriumemission wurde dabei an einem massiven Thoriumfaden vorgenommen, der sich, wie wir noch sehen werden, in seinem Verhalten wesentlich von einatomigen Thoriumschichten auf Wolfram unterscheidet. Eine Entscheidung über die richtige Größe von A ist jedoch, wie wir schon mehrmals hervorgehoben haben, aus diesen Messungen nicht möglich, da immer wieder nur das Glied $\mathfrak{A} = \mathsf{A}\, e^{-\beta}$ bez. $\mathfrak{A} = \mathsf{A}\, e^{-\beta}\,(1-\mathrm{R})$ experimentell bestimmt werden kann.

Was die Abweichungen bei den beiden Metallen Zirkon und Hafnium betrifft, so schiebt ZWIKKER diese in einer neueren Arbeit[1]) anscheinend auf eine Modofikationsänderung, während er früher Oxydschichten dafür verantwortlich machte, die ähnlich wie die Oxyde von Aluminium und Magnesium einen höheren Schmelzpunkt als die Metalle selbst besitzen und daher durch vorhergehende Wärmebehandlung nicht vollständig zerstört werden können.

In Tabelle 4 sind alle zurzeit bekannten zuverlässigen Werte von Austrittsarbeiten zusammengestellt, soweit sie durch Messungen an reinem Metall gewonnen sind, während die Austrittsarbeiten von Oberflächenschichten, Oxyden und anderen Verbindungen erst in späteren Kapiteln gebracht werden.

§ 10. Die Berechnung der Austrittsarbeit.

Bei der Besprechung der Untersuchungsmethodik im Kap. 3, § 2 wurde gezeigt, daß es wegen des Aufbaues der Materie aus elektrisch geladenen Teilen möglich ist, nicht nur den durch den Potentialsprung $(\varphi - \Phi)$ an der Oberfläche gegebenen Anteil, sondern auch den chemischen Anteil $-\mu$ bzw. $\mu_i^{(g)} - \mu$ der Austrittsarbeit rein elektrisch zu deuten. Von letzterer Anschauung ausgehend, sind einige Versuche zur Berechnung der Austrittsarbeit gemacht worden, deren Ergebnisse wenigstens größenordnungsgemäß mit den experimentellen Werten übereinstimmen.

Eine erste Annäherungsrechnung wird von der Annahme Gebrauch machen können, daß die Metalle eine im Mittel irgendwie regelmäßige Verteilung von Ionen und Elektronen besitzen und daß die Austrittsarbeit, die ein Elektron beim Entweichen überwinden muß, der Kraft entspricht, mit der dieses in der Gesamtanordnung festgehalten wird. Von W. SCHOTTKY[2]) wurde diese Kraft unter der Annahme errechnet,

[1]) C. ZWIKKER, Physika 6, 361. 1926.
[2]) W. SCHOTTKY, ZS. f. Phys. 14, 63. 1923.

daß sich das Elektron in der Mitte zwischen zwei Ionen kürzesten Abstandes im Gitter befindet, und daß nur die Wirkung dieser beiden nächstbenachbarten Ionen berücksichtigt werden muß, während die Einwirkung aller anderen Ionen und Elektronen vernachlässigt werden kann. Ist d dieser Abstand zwischen den beiden Metallionen, der aus röntgenographischen Untersuchungen für die meisten Materialien bekannt ist, so ist das Potential eines solchen Elektrons gleich $\frac{2 \cdot e}{\frac{d}{2}} = \frac{4e}{d}$.

Dieses Potential würde, wenn wir die Wirkung der elektrischen Doppelschicht ($\varphi - \Phi$), der kinetischen Eigenenergie im Metallinnern und der Bildkraft vernachlässigen, angenähert der Austrittsarbeit der Elektronen entsprechen, so daß wir bei Einführung der Voltzählung

$$\psi^{-} = \frac{300 \cdot 4e}{d} \text{ Volt}$$

schreiben können (e in elektrostatischen Einheiten).

Nach der Zusammenstellung von SOMMERFELD[1]) ist für Natrium $d = 4{,}3 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt{\frac{3}{4}} = 3{,}73 \cdot 10^{-8}$ cm und für Wolfram $d = 2{,}66 \cdot 10^{-8}$ cm, so daß sich für Natrium $\psi^{-} = 15{,}5$ und für Wolfram $\psi^{-} = 21{,}6$ Volt ergibt. Man erhält also bei Benutzung des Atomabstandes wenigstens den richtigen Gang der Austrittsarbeit und die richtige Größenordnung; eine numerische Übereinstimmung ist natürlich nicht zu erwarten.

Von J. J. WEIGLE[2]) wurde auf gleicher Grundlage eine genaue Berechnung für Calcium durchgeführt. Dieses kristallisiert nach A. W. HULL[3]) in flächenzentrierten kubischen Gittern, ebenso wie nach W. L. BRAGG[4]) auch das CaF_2. Dabei sind bei letzterem die positiven Ca-Ionen an den Ecken und in den Mitten der Seiten eines Elementarkubus und die negativen F-Ionen an jeder Diagonale um ein Viertel von deren Länge von den Ecken entfernt angeordnet. Bei reinem Calcium denken wir uns die F-Ionen durch Elektronen ersetzt. Unter diesen Annahmen, wenn nach den Angaben von HULL die Seitenlänge eines Elementarkubus des Ca gleich $3{,}49 \cdot 10^{-8}$ cm gesetzt wird, errechnet sich bei Berücksichtigung aller benachbarten Ladungen das Potential eines Elektrons im Metallinnern zu

$$\psi' = 4{,}35 \text{ Volt.}$$

---

1) SOMMERFELD, 3. Aufl. S. 654.
2) J. J. WEIGLE, ZS. f. Phys. 40, 599. 1926.
3) A. W. HULL, Phys. Rev. 17, 42. 1921.
4) W. L. BRAGG, Proc. Roy. Soc. London 89, 468. 1914.

WEIGLE nimmt jedoch an, daß dieses Potential noch nicht der Austrittsarbeit entspricht, da das Potential eines Elektrons in der Oberfläche sicherlich geringer ist. Die potentielle Energie eines Oberflächenelektrons läßt sich unter der Annahme, daß auch an der Oberfläche die symmetrischen Verhältnisse des Innern erhalten bleiben, berechnen, indem das Potential eines Halbgitters zu demjenigen der Netzebene, in welcher sich das Elektron befindet, addiert wird. Das so gewonnene Potential wird allgemein von der Art der Kristallfläche abhängen, auf welcher sich das betrachtete Elektron befindet. Bei den tatsächlichen Experimenten haben wir es mit einem Konglomerat von Mischkristallen zu tun, bei denen alle möglichen Flächen vorkommen. Man würde also geneigt sein, die gemessene Austrittsarbeit mit demjenigen Potential zu vergleichen, das sich ergibt, wenn man den Mittelwert für alle möglichen Kristallflächen berechnet. Unter den gemachten Annahmen errechnet sich nach WEIGLE dieser Mittelwert für Calcium zu

$$\psi^{-} = \psi'/2 = 2{,}17 \text{ Volt.}$$

Es muß jedoch als sehr fraglich erscheinen, ob die von WEIGLE eingeführten Annahmen über die Verhältnisse und Wirkung der Oberfläche auch tatsächlich zutreffen. Denn es muß nach dieser Anschauung zwischen der Oberfläche und dem Metallinnern ein Potentialunterschied gleich $\psi'/2$ bestehen. Dieser bedingt aber nach Kap. 6, § 3 eine kompensierende Konzentrationsänderung der Elektronen in der Oberfläche, wodurch die Austrittsarbeit der Oberflächenelektronen erhöht wird. Ferner wird sich unter dem Einfluß dieser Konzentrationsverschiebung der Oberflächenpotentialsprung $(\varphi - \Phi)$ ändern und zwar im Sinne einer Erniedrigung der Austrittsarbeit. Außerdem wird auch noch die kinetische Eigenenergie der Elektronen, die sich ja im Metallinnern in heftiger Bewegung befinden[1]), eine erhebliche Verminderung der aus dem Potential berechneten Austrittsarbeit bedingen. Ein solcher Einfluß wird vor allem auch dadurch wahrscheinlich, daß die Ionen, die ohne erhebliche kinetische Eigenenergie sind und einen festen Platz im Kristallgitter besitzen, ungefähr die doppelte Austrittsarbeit wie die Elektronen besitzen (s. nächstes Kapitel)[2]).

[1]) Vgl. hierzu die Berechnung von J. FRENKEL, ZS. f. Phys. 29, 214. 1924.

[2]) Die Existenz einer kinetischen Energie der Leitungselektronen, welche die der Valenzelektronen des betreffenden freien Metallatoms sogar noch übertrifft, kann aus ganz allgemeinen Eigenschaften der elektrischen Kräfte gefolgert werden (W. SCHOTTKY, Phys. Zschr. 21, 232. 1920 insbes. S. 236 rechts). Da nun, wie aus den gleichen allgemeinen Sätzen folgt, die kinetische Energie des Valenzelektrons eines freien Metallatoms bis auf Korrektionsglieder gleich der Ionisierungsenergie I dieses Atoms ist, muß die potentielle Energie eines

Wie in Kap. 9, § 2 zusammengestellt ist, beträgt die experimentell bestimmte Austrittsarbeit des Ca O 2—3 Volt und die des Ca-Metalls 1,77 Volt, wobei allerdings letztere Zahl durch Messungen an formierten Oxydkathoden gewonnen wurde, und es fraglich erscheinen muß, ob auch kompaktes Ca-Metall dieselbe Austrittsarbeit wie diese dünnen auf Ca O adsorbierten Ca-Schichten besitzt. Wir können uns aber hier mit der Feststellung begnügen, daß eine angenäherte Übereinstimmung der Rechnung mit den experimentellen Werten besteht. Man wird also annehmen können, daß die Austrittsarbeit eines Elektrons in der Tat wesentlich durch die Wechselwirkung mit den Ladungen der Umgebung bestimmt wird, und daß andere Einflüsse wohl mitwirken, aber nicht mehr die Größenordnung der Austrittsarbeit ändern können.

§ 11. Das Metallelektronengas nach Richardson und Fermi-Sommerfeld.

Zusatz bei der Korrektur, März 1928.

Ausgehend von einem Ansatz von W. Pauli[1]) ist von L. Nordheim[2]) einerseits, von A. Sommerfeld und seinen Schülern[3]) andererseits eine Auffassung der Leitungselektronen vorgeschlagen worden, welche auf die alte Richardsonsche Vorstellung eines durch keinerlei atomistische Kräfte und Bindungen beeinflußten Elektronengases im Metallinnern zurückgreift; auch nach dieser neuen Vorstellung sollen sich die Elektronen im Metallinnern auf konstantem (gegen den Außenraum negativem) potentiellem Energieniveau befinden, und der einzige Unterschied gegenüber der Richardsonschen Vorstellung besteht darin, daß wir es nicht mit einem klassischen Gas, mit Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, zu tun haben, sondern mit einem quantenmäßig entarteten Gas im Sinne von Fermi[4]) und Dirac[5]).

Sowohl Nordheim wie Sommerfeld gelangen auf diesem Wege zu einer T^2-Formel analog (19) für die Elektronenemission eines Metalls,

---

Leitungselektrons etwa um I größer sein als die Austrittsarbeit, welche ja um die kinetische Energie des Elektrons vermindert ist. Eine ähnliche Folgerung ist unter spezielleren Voraussetzungen von Frenkel (l. c.) gezogen worden; sie tritt unter ganz anderen, wiederum speziellen Voraussetzungen von neuem auf in der Fermi-Theorie des Metallelektronengases, von der im folgenden Paragraphen die Rede ist.

[1]) W. Pauli, Zs. f. Phys. **41**, 81. 1927.

[2]) L. Nordheim, Zs. f. Phys. **46**, 833. 1928.

[3]) A. Sommerfeld, Zs. f. Phys. **47**, 1. 33, 38, 43. 1927; Naturw. **15**, 825. 1927.

[4]) E. Fermi, Zs. f. Phys. **36**, 902. 1926.

[5]) P. A. Dirac, Proc. Roy. Soc. London, **112**, 661. 1926.

ohne Benutzung thermodynamischer Hilfsmittel, und beide Autoren verweisen auch auf die Übereinstimmung mit der allgemeinen thermodynamischen μ-Formel (jetzt $[\mathfrak{K}]$-Formel); nach SOMMERFELD soll allerdings in seiner Formel (53b) das Auftreten einer „effektiven Austrittsarbeit", die sich aus der Differenz eines potentiellen und kinetischen Gliedes zusammensetzt, gegenüber der thermodynamischen Ableitung etwas Neues darstellen.

Es wird dem Zweck des vorliegenden Artikels entsprechen, wenn wir zu diesen auf alle Fälle sehr interessanten neuen Überlegungen Stellung nehmen; und zwar wollen wir zunächst die Annahme des FERMI-Elektronengases als richtig akzeptieren und diese spezielle Annahme in unsere allgemeinen thermodynamischen Ansätze eintragen, um zu zeigen, wie sich die neuen Formeln als Spezialfälle der thermodynamisch abgeleiteten darstellen.

Wir behandeln zunächst den auch von NORDHEIM und SOMMERFELD hauptsächlich diskutierten Fall der normalen Glühemission, für den wegen der relativ geringen Dichte der austretenden Ströme die Elektronen am Ort der Potentialschwelle wie ein normales Gas mit MAXWELLscher Geschwindigkeitsverteilung behandelt werden können. Dann gilt (unter Vernachlässigung eines Reflexionskoeffizienten R der Elektronen) unverändert Formel (19); die Annahme des FERMI-Gases im Metallinnern macht sich nur bei der Berechnung von $[\mathfrak{K}]$ geltend. Es war:

$$[\mathfrak{K}] = \mu_1^{(g)} - \mu - \mathsf{F}\,(\varphi - \Phi).$$

Die Annahme, daß es sich bei den Elektronen um ein FERMI-Gas handelt, welches sich gegenüber dem Außenraum auf einer konstanten negativen Energie u befindet, führt für das Elektronen-μ des Metallinnern zu der Darstellung:

$$\mu = \mathrm{u} + \mu^{(f)}$$

wobei $\mu^{(f)}$ das chemische Potential eines kräftefreien FERMI-Gases (pro Mol) bedeutet. Dieses $\mu^{(f)}$ tritt in der Verbindung $-\frac{\mu^{(f)}}{\mathrm{R\,T}}$ in allen Darstellungen der FERMI-Theorie als grundlegende Variable α auf, der Zusammenhang dieser Größe mit der (Mol-)Konzentration der Elektronen $c^{(M)}$ im Metallinnern und der Temperatur ist gegeben durch:

$$\mathrm{U}_{\frac{1}{2}}(\alpha) = c^{(M)} \cdot \mathrm{T}^{-\frac{3}{2}} \cdot \mathrm{M}^{-\frac{3}{2}} \cdot \Gamma^{-1} \tag{9a}$$

wobei $\mathrm{U}_{\frac{1}{2}}$ eine bestimmte, bei Sommerfeld näher diskutierte Funktion bedeutet und Γ und M (Masse des Elektrons pro Mol) die uns bekannte Bedeutung haben. Diese Beziehung gestattet, bei gegebenen $c^{(M)}$

und T die Größe a und damit $\mu^{(f)}$ numerisch zu berechnen; man findet, daß für $a \gg 1$ $\mu^{(f)}$ von der Temperatur unabhängig und nur noch durch die Elektronendichte $c^{(M)}$ bestimmt ist, welche bei den betreffenden Abschätzungen gleich der Moldichte der Metallatome im Gitter (1 Valenzelektron pro Atom) gesetzt wird. Für das Voltäquivalent von $\mu^{(f)}$ berechnet A. HOUSTON[1]) z. B. für Wolfram auf diese Weise 5,72 Volt. Ähnlich werden wir bei anderen Metallen $\mu^{(f)}$ als eine praktisch von der Temperatur unabhängige positive Größe von der Größenordnung der Austrittsarbeit zu betrachten haben, die aus der Konzentration der Valenzelektronen im Metall ermittelt werden kann.

Gehen wir nun mit dieser Größe in die Formel für $[\mathfrak{R}]$ ein und berücksichtigen ferner, daß nach S. 30 $\frac{\mu_i^{(g)}}{RT} = -\ln \mathfrak{p}_0$ (d. h. für Elektronen wahrscheinlich $= -\ln 2$) ist, so erhalten wir:

$$e^{-\frac{[\mathfrak{R}]}{RT}} = \mathfrak{p}_0 \cdot e^{\frac{\mu + F(\varphi - \Phi)}{RT}} = \mathfrak{p}_0\, e^{\frac{(u + F(\varphi - \Phi)) + \mu^{(f)}}{RT}}.$$

Diese Formel stimmt vollständig mit der von NORDHEIM und SOMMERFELD abgeleiteten überein; nur ist statt $\mathfrak{p}_0$ dort die Bezeichnung G gewählt, und die potentielle Energie des Metallinnern, dort mit $-W_a$ (pro Elektron) bezeichnet, ist nicht in die von der chemischen und Doppelschichtwirkung herrührenden Glieder unterteilt. Endlich ist statt $\mu^{(f)}$ W_i (pro Elektron) geschrieben, so daß nach Einsetzung in (19) die Formel resultiert:

$$i = \mathsf{A} \cdot G \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{W_a - W_i}{kT}}. \tag{19b}$$

Sachlich ist, da über den Temperaturgang von W_a nicht mehr als früher ausgesagt werden kann, durch diese Darstellung leider nicht viel gewonnen; die Tatsache, daß die gesamte Austri tsarbeit W sich als Differenz einer potentiellen und einer kinetischen Energie[2]) vom Betrage mehrerer Volt darstellt, ist ja nicht ganz neu.

Zur Ergänzung wollen wir hier noch auf demselben Wege die alte RICHARDSONsche Formel ableiten, die aus der Annahme folgt, daß für μ gesetzt werden kann:

$$\mu = u - \mu^{(g)},$$

wobei $\mu^{(g)}$ das chemische Potential eines kräftefreien idealen Gases

[1]) A. HOUSTON, ZS. f. Phys. 47, 36. 1928.

[2]) Genauer gehandelt hat es sich um eine „freie kinetische Energie", d. h. um einen Gasanteil der freien Energie, der außer von der kinetischen Energie der Bestandteile auch noch von der Zahl der statistischen Realisierungsmöglichkeiten, also von der Absolutentropie des Gases, abhängt.



von der Dichte und Temperatur der Metallelektronen bedeutet. Es wird dann nach 4, § 1

$$\mu = u + RT(\ln c^{(M)} - \tfrac{3}{2}\ln T - \tfrac{3}{2}\ln M - \ln \Gamma) + \mu_i^{(g)}.$$

Bildet man mit diesem Ausdruck für μ den Ausdruck $e^{-\frac{[\mathfrak{R}]}{RT}}$, so erhält man bei innen und außen gleichen $\mu_i^{(g)}$ den Ausdruck:

$$e^{-\frac{[\mathfrak{R}]}{RT}} = c^{(M)} \cdot T^{-\frac{3}{2}} M^{-\frac{3}{2}} \Gamma^{-1} e^{\frac{u+F(\varphi-\Phi)}{RT}},$$

also schließlich nach (19) und unter Einsetzung der Werte für Γ und A aus (10) und (10a):

$$i = c^{(M)} \cdot \mathsf{F} \cdot \sqrt{\frac{k}{2\pi m}} \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{\frac{u+F(\varphi-\Phi)}{RT}}.$$

Dies ist das bekannte RICHARDSONsche $T^{\frac{1}{2}}$ Gesetz, in dem der Strom proportional der Elektronendichte im Metallinnern ist und in der als Austrittsarbeit (aber nur wegen der Ausrechnung und Vorsetzung des betreffenden $\mu^{(g)}$-Gliedes) nur noch die chemisch-elektrisch unterteilte rein potentielle Austrittsarbeit pro Mol $\mathsf{N} \cdot W = (-u + F(\varphi - \Phi))$ auftritt.

Wir kehren nunmehr zum entarteten Elektronengas nach FERMI-SOMMERFELD zurück und entwickeln die Emissionsformel für den Fall, daß auch am Ort der Potentialschwelle die Elektronenkonzentration so groß ist, daß mit Gasentartung gerechnet werden muß. Dieser Fall ist bei den normalen Emissionsstromdichten von 1 bis höchstens 10 A/cm² nie realisiert; er könnte jedoch eintreten bei sehr starken äußeren Feldern, wo die Austrittsarbeit sehr stark herabgesetzt wird (Kap. 11). Wie hat die Berechnung des übergehenden Stromes dann zu erfolgen? Wenn wir auch bei diesen starken Strömen noch von einer Rückwirkung der ausgetretenen und nicht zurückkehrenden Elektronen auf die zur Austrittsstelle hinströmenden absehen können, werden wir wieder wie früher zunächst die Gleichgewichtskonzentration am Ort der Potentialschwelle zu bestimmen haben und dann den Zusammenhang zwischen Konzentration und Teilchenströmung s (in Mol). Dieser letzte Zusammenhang ist jedoch hier nicht mehr durch (17) gegeben, sondern entsprechend der nicht MAXWELLschen Geschwindigkeitsverteilung ein anderer, der aus der Geschwindigkeitsverteilung des FERMI-Gases bestimmt werden muß.

Die Art der mathematischen Beziehungen der FERMI-Theorie bringt es nun mit sich, daß der FERMI-Ausdruck für s sich in direkter Abhängigkeit von der Größe $a = -\frac{\mu^{(f)}}{RT}$ einfacher schreiben läßt als bei



gesonderter Einführung der Konzentration c (am Ort der Potentialschwelle). Bezeichnen wir α für den Ort der Potentialschwelle (des Potentialminimums) mit α_m, so erhalten wir für die Teilchenströmung s an dieser Stelle mit Spezialisierung einer von SOMMERFELD durchgeführten Berechnung[1]) den Ausdruck:

$$s = \frac{2\pi m \mathfrak{p}_0}{h^3 N}(k T)^2 \cdot U_1(\alpha_m), \tag{17a}$$

wobei U_1 eine ähnliche Funktion wie $U_{\frac{1}{2}}$ bedeutet. Um nun s durch die Elektronenkonzentration im Metallinnern und die chemische und elektrische Austrittsarbeit ausdrücken zu können, brauchen wir wieder nur die Gleichung $[\mathfrak{R}] = 0$ für den Übergang vom Metallinnern nach dem Ort der Schwelle anzusetzen. Wir erhalten dann die Gleichung:

$$[\mathfrak{R}] \equiv \mu_m^{(f)} - \mathsf{F}\varphi_m - (\mu^{(f)} + u - \mathsf{F}\cdot\Phi) = 0$$

$$\text{oder } \mu_m^{(f)} = \mu^{(f)} + u - \mathsf{F}(\varphi_m - \Phi)$$

$$\text{oder schließlich } \alpha_m = \alpha - \frac{u - \mathsf{F}(\varphi_m - \Phi)}{R T}$$

Hierbei ist für das Innere des Metalls dieselbe Darstellung des chemischen Potentials wie oben verwendet; die Tatsache, daß auch am Ort der Potentialschwelle noch eine chemische potentielle Energie $u_m \neq 0$ existiert, wird analog dem Verfahren bei der Berechnung von φ_m (Kap. 11) berücksichtigt.

Bezeichnen wir schließlich mit SOMMERFELD das auf das Einzelelektron bezogene potentielle Glied wieder mit $-W_a$, das zu α gehörige $\mu^{(f)}$-Glied (pro Einzelelektron) mit $-W_i$, so wird nach Einsetzen in (17a) und Multiplikation mit dem Ladungsäquivalent $\mathsf{F} = Ne$

$$i = s \cdot \mathsf{F} = \frac{2\pi m e}{h^3}(k T)^2 \cdot U_1 \frac{W_a - W_i}{k T} \tag{19c}$$

Da, für große Argumente, $U_1(x) = e^{-x}$ wird, ist diese Formel mit (19b) identisch, solange die resultierende Austrittsarbeit $W_a - W$ groß gegen kT ist; erst wenn sie in die Größenordnung von kT kommt (d. h. also, wenn sie durch äußere Felder bis auf kleine Bruchteile aufgehoben ist), kommen Abweichungen von der gewöhnlichen Form der Emissionsgleichung in Frage.

Formel (19) deckt sich sachlich genau mit einer für den erzwungenen Elektronenaustritt von W. V. HOUSTON (a. a. O.) abgeleiteten Formel (Gleichungen 1, 3, 4, 5 und 5a). Die dort durchgeführte genaue Berechnung

[1]) A. a. O. S. 28, 29. Es ist speziell $\xi_0 = 0$, $C = e^{-\alpha}$ zu setzen.



der Funktion U_1 für $W_a - W_i \gtrless k\,T$ ergibt unterhalb etwa 0,5 Volt resultierender Austrittsarbeit eine zunehmende Abweichung vom MAXWELLschen Exponentialgesetz im Sinne einer temperaturunabhängigen Sättigung. Es sei schon hier darauf hingewiesen, daß sich diese Sättigung in ähnlicher Weise auch bei jedem beliebigen anderen Ansatz ergibt, falls man nur, wie man in letzter Zeit schon gewöhnt war, das Elektronen-μ im Metallinnern praktisch temperaturunabhängig annimmt (vgl. Kap. 11). Die von HOUSTON diskutierte Verfolgung der Strömungsdichte bis zu negativen Werten der resultierenden Austrittsarbeit ist zwar theoretisch von Interesse, wird jedoch praktisch kaum eine Rolle spielen, weil bei so weitgehender Aufhebung der Austrittsarbeit und entsprechend großen (lokalen) Stromdichten (bis 10^9 Amp/cm^2!) die Nachlieferung des Stromes nicht mehr durch die Emissionscharakteristik, sondern durch die (lokalen) Übergangswiderstände im Innern des Leiters bestimmt ist. Wegen weiterer Diskussionen vgl. Kap. 11, insbesondere § 3.

Die Berechnung der Emissionsformeln (19b) und (19c) ist bei SOMMERFELD auf die alte RICHARDSONsche Weise durchgeführt; es wird die Bahn aller aus dem Metallinnern gegen den Rand anlaufender Elektronen verfolgt, und es wird die Zahl und Geschwindigkeit der einen bestimmten Potentialschwellenwert passierenden Elektronen aus dem Energiesatz und der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen des Metallinnern berechnet. Die Übereinstimmung dieses Rechnungsergebnisses mit dem unseren wird verständlich, wenn man feststellt, daß auch bei dieser Rechnungsweise keine Rücksicht darauf genommen wird, daß der stationäre Elektronenaustritt die Geschwindigkeitsverteilung an der Metallgrenze gegenüber dem Gleichgewichtsfall abändern könnte.

Wenn wir zum Schluß noch eine kritische Bemerkung zu der Vorstellung des FERMI-Elektronengases hinzufügen dürfen, so möchten wir hervorheben, daß diese Theorie als Beispiel eines genau verfolgbaren Überganges von dem idealen Gaszustand im Außenraum in einen quantenmäßig gebundenen im Innern des Metalls sehr willkommen ist, und hier manche prinzipiellen Zweifel beseitigt. Wir glauben jedoch, daß alle für die Emission (bei schwachen und starken Feldern) sowie über äußere Elektronendichte, Voltaspannungen usw. zu ziehenden Folgerungen mit dem dort gemachten speziellen Ansatz nichts zu tun haben[1]) und sich in ganz ähnlicher Weise ergeben würden, wenn man

---

[1]) Ob das gleiche auch für die Folgerungen für Leitfähigkeit, WIEDEMANN-FRANZsches Gesetz usw., gilt, möchten wir hier undiskutiert lassen.

die Entartung der Elektronenbewegung anstatt durch die Tatsache ihrer großen Dichte und kleinen Masse durch elektrische Nahkräfte, wie sie insbesondere von den positiven Metallatomen ausgehen, bedingt ansähe.

Fünftes Kapitel.

Ionisation an heißen Substanzen.

§ 1. Dampfdruck und Emissionsgleichung der Ionen und Atome.

Wir wollen jetzt daran gehen, die im vorigen Abschnitt angestellten Betrachtungen auch auf die Verdampfung von Ionen und neutralen Atomen auszudehnen. Da der Ableitung unserer Gleichgewichtsbedingung (5) keinerlei Voraussetzung über die Art der Teilchen zugrunde gelegt worden war, so läßt sie sich auch ohne weiteres auf ein im Gleichgewicht befindliches System anwenden, das aus einem elektrisch leitenden Bodenkörper mit darüber lagerndem Ionen- oder neutralem Atomdampf besteht. Zur Unterscheidung sollen im folgenden die einzelnen Teilchenarten durch hochgestellte Indices bezeichnet werden. So bezeichnet z. B. $(\times)$ ein neutrales Atom, $(+)$ ein einwertiges positives Ion und $(-)$ ein Elektron oder in vereinzelten Fällen auch ein negatives Ion. Wir wollen uns hierbei im allgemeinen auf die Betrachtung der einwertigen, positiven Ionen beschränken, trotzdem es keine Schwierigkeit bereitet, auch mehrfach geladene positive oder negative Ionen mit einzubeziehen, da dann nur bei Aufstellung der Gleichgewichtsbedingungen die chemischen und elektrischen Äquivalente berücksichtigt werden müssen. Mit Einführung dieser Indizes lautet dann also unsere Gleichgewichtsbedingung (5) (Seite 18)

für positive Ionen $(\varepsilon = +\mathsf{F})$: $\mu^{(g)+} + \mathsf{F}\cdot\varphi = \mu^{+} + \mathsf{F}\cdot\Phi$
und für neutrale Atome $(\varepsilon = 0)$: $\mu^{(g)\times} = \mu^{\times}$,

wenn wieder die im Kap. 4, § 1 eingeführten Bezeichnungen für die chemischen und elektrischen Potentiale der beiden Phasen benutzt werden. Da nun die in Kap. 4, § 4 geführte Diskussion für das ideale Gasverhalten der Elektronen unter gleichen Voraussetzungen auch für die Ionen gültig ist, und da sich auch jeder neutrale Dampf wie ein ideales Gas verhält, wenn nur seine Dichte gering und seine Temperatur hoch genug ist, so kann, falls diese Voraussetzungen zutreffen, auch hier für das chemische Potential $\mu^{(g)}$ des Dampfes der durch Gleichung (9) Seite 26 gegebene Wert eingeführt werden, so daß unsere Gleichgewichtsbedingungen die Form annehmen:



$$\mathrm{R\,T}\,(\ln c^{+} - \tfrac{5}{2}\ln \mathrm{T} - \tfrac{3}{2}\ln \mathrm{M}^{+} - \ln \Gamma) + \mu_i^{(g)+} = \mu^{+} - \mathsf{F}\,(\varphi - \Phi)$$
$$\mathrm{R\,T}\,(\ln c^{\times} - \tfrac{5}{2}\ln \mathrm{T} - \tfrac{3}{2}\ln \mathrm{M}^{\times} - \ln \Gamma) + \mu_i^{(g)\times} = \mu^{\times}$$

wobei M^{+} und $M^{\times}$ die Molmasse des Ions bzw. des Atoms bedeuten, die beide praktisch einander gleich sind, da sie sich nur um die vernachlässigbar kleine Masse des Elektrons unterscheiden.

Die $\mu_i^{(g)}$ sind, den allgemeinen Überlegungen von Kap. 3, § 4 entsprechend, speziell nach Gleichung (12) eben dort, aus der Energie E_0 des untersten Quantenzustandes der betreffenden Teilchen und gewissen im allgemeinen belangloseren Temperaturzusatzgliedern zusammenzusetzen. Während nun das Elektron als kleinster und unteilbarer Baustein der Materie weder am absoluten Nullpunkt noch bei höheren Temperaturen eine irgendwie veränderliche innere Eigenenergie besitzt — wir mußten ihm nur wegen seiner Rotationsbewegung das Quantengewicht $\mathfrak{p}_0 = 2$ zuschreiben —, besitzen die Atome und Ionen bereits beim absoluten Nullpunkt eine beträchtliche (negative) innere Aufbauenergie. Durch passende Wahl des früher besprochenen Dissipationszustandes kann es jedoch vermieden werden, diese ganze Energie mit in E_0 und damit in $\mu_i^{(g)}$ einzubeziehen. Es wäre nämlich unzweckmäßig, wenn wir bei Betrachtung von Atom- und Ionenverdampfung diese Teilchen in ihre allerkleinsten Bausteine (Atomkerne und Elektronen) dissipiert denken wollten, da der Hauptteil einer solchen Abbauenergie bei allen betrachteten Veränderungen zweimal im entgegengesetzten Sinne auftreten und so das chemische Potential der betreffenden Teilchen nur durch unnötige additive Glieder beschweren würde. Bei Untersuchung der Verdampfung nur einer Teilchensorte wäre eine Dissipation überhaupt nicht notwendig, so daß dann $E_0 = 0$ wäre und $\mu_i^{(g)}$ nur die Differenz der freien inneren Eigenenergie des Endzustandes gegenüber $T = 0$ angeben würde, also eine verhältnismäßig kleine und im allgemeinen vernachlässigbare Größe. Um jedoch auch den Zusammenhang zwischen Verdampfung von Ionen, Elektronen und Atomen mit erfassen zu können, speziell aber mit Rücksicht auf die Vorgänge mit Ionenreaktionen, wollen wir hier die nächst einfache Festsetzung treffen, daß im chemischen Nullpunkt alle Teilchen in Elektronen und positive Ionen der zu betrachtenden Art (diese können ein- oder mehrwertig sein) dissipiert werden. Es besitzen dann die Ionen und Elektronen als letzte Bausteine im Dissipationszustand überhaupt keine zu bewertende Aufbauenergie E_0, ihr $\mu_i^{(g)}$ gibt nur die erwähnte und im allgemeinen vernachlässigbar geringe freie innere Energiedifferenz zwischen chemischem Nullpunkt und betrachtetem Zustand an. Die Atome besitzen dagegen außerdem auch Aufbauenergie E_0, und zwar entspricht diese ihrer

Ionisierungsenergie u_0, die mit der bekannten Ionisierungsspannung I (in Volt) durch die Beziehung

$$u_0 = \mathsf{F} \cdot \mathrm{I} \text{ Joule/Mol} \qquad (29)$$

zusammenhängt.

Falls nun auch für die Emission von Ionen und Atomen dasselbe gilt, was in Kap. 4, § 5 und 6 über die Sekundärstrahlung und die freie Weglänge gesagt wurde, so kann mit der in Kap. 4, § 3 abgeleiteten Beziehung

$$s = c \sqrt{\frac{k\,T\,N}{2\pi M}} \text{ Mol/cm}^2 \sec$$

für alle diese Teilchensorten aus der Konzentration c die Teilchenströmung s bzw. die Stromstärke i_s errechnet werden.

Für diese ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} i^- &= \mathsf{A}\,T^2 e^{-\frac{[\mathfrak{K}^-]}{R\cdot T}} \\ i^+ &= \mathsf{A}\frac{M^+}{M^-}T^2 e^{-\frac{[\mathfrak{K}^+]}{RT}} \\ s^\times &= \frac{\mathsf{A}}{\mathsf{F}}\frac{M^\times}{M^-}T^2 e^{-\frac{[\mathfrak{K}^\times]}{R\cdot T}} \end{aligned}\right\} \qquad (30)$$

Wenn wir auch hier wieder die einzelnen Glieder im Exponenten der e-Funktion zur Austrittsarbeit zusammenfassen. Es bedeuten diese $[\mathfrak{K}]$Glieder also:

$$\begin{aligned} [\mathfrak{K}^-] &= \mu_i^{(g)^-} - \mu^- - \mathsf{F}(\varphi - \Phi) \\ [\mathfrak{K}^+] &= \mu_i^{(g)^+} - \mu^+ + \mathsf{F}(\varphi - \Phi) \\ [\mathfrak{K}^\times] &= \mu_i^{(g)^\times} - \mu^\times \end{aligned}$$

Hierbei sind, wie wir sahen, für die Ionen und Elektronen die $\mu_i^{(g)}$-Werte nur im allgemeinen vernachlässigbar kleine Korrekturglieder, während in $\mu_i^{(g)\times}$ die Ionisierungsenergie u_0 steckt.

§ 2. Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit von Atomen, Ionen und Elektronen.

Wie von SCHOTTKY[1]) für das hier behandelte Gebiet hervorgehoben wurde, besteht zwischen der Austrittsarbeit der Ionen und Elektronen, der Ionisierungsarbeit und der Verdampfungswärme der neutralen Atome eine einfache Beziehung, die es gestattet, eine dieser vier Größen zu berechnen, wenn die übrigen drei bekannt sind. Dies ist für die Berechnung der Austrittsarbeit der Ionen von erheblicher Bedeutung;

[1]) W. SCHOTTKY, Ann. d. Phys. 62, 142. 1920.

denn wärend sich ψ^-, wie wir sahen, für Elektronen recht genau bestimmen läßt und auch für sehr viele Materialien bekannt ist, ist das gleiche für Ionen bisher nur in einigen wenigen Fällen gelungen, da die positive Emission reiner Materialien im allgemeinen unmeßbar klein ist.

In Kapitel 4, § 8 ist bereits näher definiert, was wir unter der Austrittsarbeit eines Teilchens verstehen. Den Zusammenhang zwischen den Austrittsarbeiten verschiedener Teilchen erhalten wir durch folgende Überlegung. Bringen wir ein neutrales Atom aus der festen Phase in den chemischen Nullpunkt und führen es von diesem aus in ein Elektron und ein einwertiges, positives Ion zertrennt wieder in die feste Phase zurück, so können wir für diesen Kreisprozeß schreiben;

$$\mu^\times = \mu^+ + \mu^-, \tag{31}$$

da wegen der gleichen, aber entgegengesetzten Ladung des Ions und Elektrons die elektrische Arbeit gleich Null ist. Unserer früheren Erörterung nach können wir für die Austrittsarbeit jedes Teilchens schreiben:

$$[\mathfrak{R}] = \mu_i^{(g)} - \mu + \varepsilon\,(\varphi - \Phi).$$

Führen wir diese Austrittsarbeit in (31) ein, so erhalten wir, wenn

$$\mathfrak{R}_i = \mu_i^{(g)\times} - \mu_i^{(g)+} - \mu_i^{(g)-}$$

für die Ionisierungsarbeit gesetzt wird,

$$[\mathfrak{R}^\times] - \mathfrak{R}_i = [\mathfrak{R}^+] - [\mathfrak{R}^-] \tag{32}$$

da wiederum die elektrische Arbeit gleich Null ist. Und weiterhin unter Vernachlässigung von $\mu_i^{(g)-}$ und $\mu_i^{(g)+}$ mit Hilfe von (29)

$$[\mathfrak{R}^\times] + \mathrm{u}_0 = [\mathfrak{R}^+] + [\mathfrak{R}^-] \tag{32a}$$

Es ist auch hier vorteilhafter, alle Größen in Volt auszudrücken, was für die Ionen und Elektronenaustrittsarbeit und für die Ionisierungsarbeit ohne weiteres möglich ist, aber für die Austrittsarbeit der neutralen Atome ungewöhnlich. Denken wir uns jedoch auch jedes neutrale Atom mit einer Elementarladung e behaftet, so können wir für die neutrale Austrittsarbeit

$$\psi^\times = [\mathfrak{R}^\times]/\mathsf{F}\ \text{Volt}$$

schreiben und für die Gleichung (32a)

$$\psi^\times + \mathrm{I} = \psi^+ + \psi^- \tag{33}$$



Mit Hilfe dieses Zusammenhanges berechnete GÜNTHERSCHULZE[1]) die positive Austrittsarbeit einer Reihe von Materialien. Die Werte der Ionisierungsspannung und der Austrittsarbeit der Elektronen sind wohl für die meisten Materialien genau bekannt. Es stimmt jedoch, wie wir später sehen werden, die von GÜNTHERSCHULZE benutzte Sublimationswärme, die er anscheinend mit Hilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung aus Dampfdruckänderungen in kleineren Temperaturintervallen errechnet hat, nicht vollkommen mit der neu-

Tabelle 5.

Austrittsarbeit der Ionen, Elektronen und Atome.

Material	I Volt	ψ^- Volt	$\psi^\times$ Volt	ψ^+ Volt	ψ^+/ψ^-
Li	5,36	2,35	2,17	5,2	2,22
Na	5,12	1,82	1,13	4,4	2,43
K	4,32	1,25	1,0	4,1	3,27
Cs	3,87	1,38	0,87	3,4	2,46
Ca	6,09	1,77	1,47	5,8	3,27
Mg	7,61	2,70	2,05	7,0	2,89
Z	9,35	3,4	1,27	7,2	2,17
Cd	8,96	3,7	1,17	6,4	1,85
Hg	10,39	4,5	0,62	7,1	1,58
Pb	7,38	3,9	1,98	5,5	1,42
Cu	7,8	4,38	4,64	8,02	1,96
Ag	6,0	4,08	1,76	3,7	0,91
Au		4,42	2,49		
Mb		4,33	8,0		
W		4,48	10,2		

tralen Austrittsarbeit überein. Vielmehr müßte diese wohl besser aus der Beziehung (30) oder der entsprechenden Formel für den Dampfdruck mit Hilfe der für die meisten Materialien bekannten Dampfdruckkurven errechnet werden[2]). In Tabelle 5 sind die mit Beziehung (33) errechneten Austrittsarbeiten für eine größere Zahl von Materialien zusammengestellt. Und zwar sind die neutralen Austrittsarbeiten

[1]) A. GÜNTHERSCHULZE, ZS. f. Phys. 31, 504. 1925.

[2]) Hierbei ist, wenn von bekannten Dampfdrucktemperaturen auf die bei unseren Messungen vorliegenden Temperaturen extrapoliert werden muß, nötigenfalls noch der Temperaturgang von $\mu^\times$ mittels der spez. Wärme des Metalls zu berücksichtigen (siehe Kap. 3, § 4).



von Mb, W, Au, Cu und Ag in der skizzierten Weise neu errechnet worden, während die übrigen der Arbeit von GÜNTHERSCHULZE ententnommen und daher zum Teil vielleicht noch korrekturbedürftig sind[1]). Außerdem ist in der Tabelle das Verhältnis von positiver und negativer Austrittsarbeit aufgenommen. Es ist auffällig, daß dieses fast durchweg etwa bei 2 liegt, was seinen Grund in der festeren Bindung der Ionen im Kristallgitter des Metalls hat. (Vgl. hierzu auch Kap. 4, § 10).

§ 3. Meßbarkeit von Ionenströmen.

In unserer Emissionsgleichung (30) für die positiven Ionen kommt neben der bekannten Konstanten A noch das Glied $\frac{M+}{M-}$ vor. Da dieses für alle Elemente in der Größenordnung von 10^4 bis 10^6 liegt, scheint bei gleichen Austrittsarbeiten die Messung der Ionenströme leichter möglich zu sein als die der Elektronenströme. Da wir jedoch im vorigen Kapitel sahen, daß die Austrittsarbeit der Ionen durchschnittlich doppelt so groß ist, wie die der Elektronen, und da in der Emissionsgleichung der Einfluß des Exponentialgliedes bei weitem überwiegt, sind die Ionenströme auch bei den höchsten, experimentell möglichen Temperaturen für die meisten Materialien unmeßbar klein, so daß es bis auf wenig Ausnahmen bisher noch nicht gelungen ist, über rein qualitative Aussagen für die von einem Material emittierten Ionen hinauszukommen.

Wir wollen jetzt untersuchen, wie weit es überhaupt möglich ist, die positive Emission eines Materials zu messen, und die entwickelten Formeln auf Silber anwenden, das nach Tabelle 4 eine besonders niedrige positive Austrittsarbeit besitzt. Bei diesen Untersuchungen wird die Temperatur meist so hoch gewählt werden müssen, daß das betreffende Material wie bei den Versuchen von GOETZ[2]) und von WEHNELT und SEILIGER[3]) in flüssigem Zustand vorliegt. Es ist dann der Meßtemperatur im allgemeinen durch die Verdampfung des zu untersuchenden Materials eine obere Grenze vorgeschrieben. Nehmen wir an, daß an der Kathode genügend Material zur Verfügung steht,

---

[1]) Neuere Angaben über den Dampfdruck und die Verdampfungsgeschwindigkeit von W, Mb, Pt, Ni, Fe, Cu und Ag, aus denen evtl. genauere Werte von $\psi^{\times}$ errechnet werden können, siehe bei H. A. JONES, J. LANGMUIR und G. M. J. MACKAY, Phys. Rev. **30**, 201. 1927.

[2]) A. GOETZ, Phys. ZS. **24**, 377. 1923; ZS. f. Phys. **42**, 329. 1927; **43**, 531. 1927.

[3]) A. WEHNELT u. S. SEILIGER, ZS. f. Phys. **38**, 443. 1926.

so daß eine Verdampfung keine Änderung von Temperatur oder Oberfläche hervorruft, und daß sich andererseits alles verdampfte Material auf der gekühlten Anode niederschlägt, so wird aus experimentellen Gründen diese obere Grenze der Meßtemperatur dann erreicht sein, wenn die Dicke des Niederschlages auf der Anode in der Sekunde um etwa $^1/_{100}$ mm wächst. Liegt ein Material mit dem Mol-Volumen $v \sim 10\ cm^3/Mol$, wie z. B. Silber vor, so beträgt bei dieser Grenztemperatur die maximal zulässige neutrale Teilchenströmung

$$s^{\times}_{max} \approx 10^{-5}\ \text{Mol/cm}^2\ \text{sec.}$$

Außerdem müssen wir, ebenfalls aus experimentellen Gründen noch eine zweite Bedingung einführen. Wir werden den zu messenden Ionenstrom bei einigermaßen bequemen Isolationsbedingungen nicht kleiner als etwa $10^{-9}\ Amp/cm^2$ annehmen dürfen, also

$$i^{+}_{s\,min} \approx 10^{-9}\ \text{Amp/cm}^2.$$

Bei der Berechnung der zur maximalen Teilchenströmung gehörigen Grenztemperatur T_{max} gehen wir am besten von dem für die meisten Materialien bekannten Dampfdruck und dessen Zusammenhang mit Konzentration und Teilchenströmung aus. Nach der Zustandsgleichung ist

$$p = R\,T \cdot c$$

wobei die Gaskonstante $R = 62350\ cm^3/grad$ ist, wenn p in mm Hg eingeführt wird. Ersetzen wir in dieser Gleichung den Wert von c (Mol/cm^3) durch die Teilchenströmung nach (17), so gilt

$$p^{\times} = R\,T \sqrt{\frac{2\pi M}{k\,T\,N}}\, s^{\times} \qquad (34)$$

und nach Einsetzung der Zahlenwerte der allgemeinen Konstanten:

$$p^{\times} = 770\, s^{\times} \sqrt{\frac{T}{2000}}\, \sqrt{M}\ \text{mm Hg.}$$

Da die maximale Teilchenströmung vorgeschrieben ist, erhalten wir für den Druck bei der höchstzulässigen Temperatur

$$p^{\times}_{max} = 7{,}7 \cdot 10^{-8} \sqrt{\frac{T_{max}}{2000}}\, \sqrt{M}\ \text{mm Hg.} \qquad (35)$$

Im allgemeinen liegen nun die Meßtemperaturen in der Größenordnung von 2000°, so daß $\sqrt{\frac{T_{max}}{2000}} \approx 1$ ist und in erster Annäherung vernach-



lässigt werden kann. Wir erhalten dann für Silber ($M = 107{,}88$)

$$p^{\times}_{max} = \frac{5}{100} \text{ mm Hg.}$$

Aus der bekannten Dampfdruckkurve des Silbers kann die zu diesem Druck gehörige Temperatur entnommen werden. Durch Einsetzen dieses Wertes in (35) und folgende mehrmalige Annäherungsrechnung kann schließlich der genaue Wert von T_{max} gefunden werden. Für Silber ist

$$T_{max} \sim 1400^0 \text{ K},$$

Mit Hilfe dieses Wertes und der Emissionsgleichung (30) wäre es jetzt ohne weiteres möglich, den Ionenstrom bei der Grenztemperatur zu berechnen, um zu sehen, ob er größer als 10^{-9} Amp/cm² ist und so auch noch die zweite Bedingung erfüllt ist.

Da es jedoch bei gegebenem T_{max}, d. h. bei gegebener Verdampfungsgeschwindigkeit $s^{\times}{}_{max}$ nur darauf ankommt, daß das Verhältnis von $i^{+}_{s\,min}$ zu $s^{\times}_{max}$ einen bestimmten Mindestwert ($\sim 10^{-4}$) hat, so können wir weiterhin von der Beziehung

$$\frac{i^{+}_{s\,min}}{s^{\times}_{max}} = 10^{-4}. \tag{36}$$

ausgehen und so zu einem allgemeinen Kriterium für die Meßbarkeit von i^{+}_{s} gelangen. Werden nämlich i^{+}_{s} und $s^{\times}$ durch die Emissionsgleichungen (30) ausgedrückt, so erhalten wir:

$$\frac{i^{+}_{s\,min}}{i^{\times}_{s\,max}} = \mathsf{F}\, e^{-\frac{[\mathfrak{K}^{+}] - [\mathfrak{K}^{\times}]}{RT}} = \mathsf{F}\, e^{-\frac{11\,618}{T}(\psi^{+} - \psi^{\times})}. \tag{37}$$

Benutzen wir noch die Beziehung (33) $\psi^{+} + \psi^{-} = \psi^{\times} + I$, kombinieren (36) mit (37) und dividieren beide Seiten durch das Faradayäquivalent $\mathsf{F} \sim 10^5$, so erhalten wir aus (36) die Beziehung

$$e^{-\frac{11\,618}{T_{max}}(I - \psi^{-})} \approx 10^{-9},$$

die durch Logarithmieren und Auflösen nach ($I - \psi^{-}$) auf die einfachste Form

$$I - \psi^{-} \leqq \frac{T_{max}}{564} \text{ Volt} \tag{38}$$

gebracht werden kann. Bei $T_{max} \sim 1000$ bzw. 3000^0 K kommt es also darauf an, daß die Ionisierungsspannung des betreffenden Metallatoms die Elektronenaustrittsarbeit um nicht mehr als 2 bzw. 5 Volt überschreitet.

Nach Tabelle 4 ist für Silber $(I - \psi^-) = 2{,}0$ Volt und nach der vorhergehenden Rechnung $\frac{T_{max}}{564} = 2{,}5$. Es müßte also bei reinem Silber die Messung des positiven Ionenstroms möglich sein, im Gegensatz zum Kupfer, wo er infolge der hohen positiven Austrittsarbeit im Schmelzpunkt ($T = 1356^0$ K) erst ca. $5 \cdot 10^{-19}$ Amp/cm² beträgt.

§ 4. Experimentaluntersuchungen der Ionenemission im Vakuum.

Während die Elektronenemission eines reinen Materials z. B. von Wolfram im Hochvakuum bei gegebener Temperatur über sehr lange Zeiträume vollkommen konstant bleibt, wenn nur dafür gesorgt wird, daß alle Bedingungen dauernd dieselben sind, zeigt die beobachtbare Ionenemission fast aller Materialien eine starke Abhängigkeit von der Zeit. Es fließt wohl anfänglich nach dem ersten Erhitzen des Glühdrahtes und dem Anlegen der äußeren Spannung ein Ionenstrom, der schon mit einem empfindichen Galvanometer gemessen werden kann. Meist wird er aber bereits innerhalb weniger Minuten wieder unmeßbar klein. Fig. 5 zeigt eine solche Zeitabhängigkeitskurve, die von RICHARDSON[1]) gemessen wurde. Jedoch läßt sich ein Draht, der seine Ionenemissionsfähigkeit auf diese Weise verloren hat, im allgemeinen leicht wieder regenerieren. So z. B. wie RICHARDSON zeigt, durch geringes Erwärmen der Glaswände des Vakuumgefäßes, in dem die Untersuchung vorgenommen wird, durch Ausglühen des Drahtes in einer Gasatmosphäre (Bunsenflamme) oder auch schon durch Glühen eines noch frischen Drahtes in seiner Nähe. Schon dieses Verhalten gibt Anlaß zu der Vermutung, daß es sich bei dieser Emission nicht um die Ionen des untersuchten Materials handelt, sondern nur um Verunreinigungen, die wohl bei frischen Drähten immer vorhanden

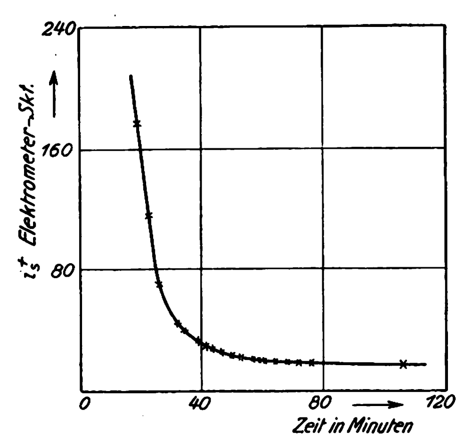


Fig. 5. Der positive Ionenstrom von Platin als Funktion der Zeit (nach O. W. RICHARDSON).

[1]) O. W. RICHARDSON, Emission of Electricity from hot bodies. Siehe auch da die große Zahl älterer Arbeiten, die auf diesem Gebiete gemacht wurden, jedoch durch neuere im folgenden zitierte überholt sind.

sind, jedoch bei den Untersuchungstemperaturen ziemlich bald als Ionen oder neutrale Atome verdampfen und erst durch die genannten Regenerierungsmethoden erneut auf die Drahtoberfläche gelangen. Diese Annahme wird noch dadurch gestützt, daß die Emission dieser Ionen meist schon bei dunkler Rotglut beginnt, also bei bedeutend tieferen Temperaturen als die Emission der Elektronen.

In der Tat zeigt es sich auch, daß die beobachtbare Ionenemission bei den meisten Materialien durch Ionen der Verunreinigungen verursacht wird, und zwar vorwiegend durch K und Na; Gasionen sind nur in früheren Arbeiten festgestellt worden. Eine nähere Identifizierung von Ionen ist nur durch eine Bestimmung ihres m/e-Wertes, d. h. des Verhältnisses ihrer Masse zur Ladung durch elektromagnetische Analyse möglich. Die Entscheidung, ob es sich um ein- oder mehrwertige Ionen handelt, ist dabei meist unschwer zu treffen, da gewisse Anhalte über die Art und damit die Masse der Ionen von vornherein schon fast immer vorhanden sind.

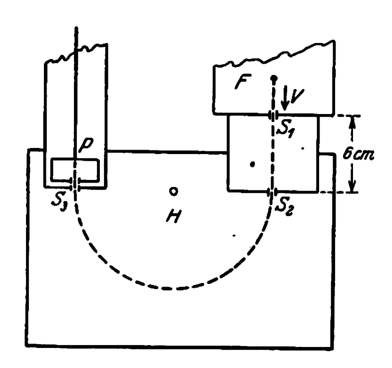


Fig. 6. Massenspektograph nach Smyth.

In Fig. 6 ist ein von Smyth[1]) verwendeter Massenspektrograph schematisch dargestellt, der zur Bestimmung dieses Verhältnisses m/e dient und für viele neuere Messungen verwendet wurde. In F liegt der Heizdraht, von dem die betreffenden Ionen emittiert werden. Durch die zwischen F. und S_1 liegende Spannung V werden diese auf eine gewisse Geschwindigkeit beschleunigt und gelangen nach Durchlaufen der beiden Blenden S_1 und S_2 in den Bereich des annähernd gleichmäßigen Magnetfeldes H. Da wegen des Fehlens weiterer elektrischer Felder ihre Geschwindigkeit konstant bleibt, beschreiben sie unter dessen Einfluß eine Kreisbahn, die nur für Ionen einer bestimmten Masse und Geschwindigkeit durch die Blende S_3 hindurch zum Elektrometerauffänger P führt. Mit dieser Anordnung wurde von Barton, Harnwell und Kunsman[2]) in einem Vakuum von 10^{-4} mm Hg eine eingehende Untersuchung der von verschiedenen Oberflächen emittierten Ionenarten durchgeführt. Sie ließen bei ihren Versuchen das Magnetfeld H konstant gleich 4400 Gauß und beobachteten den

[1]) H. D. Smyth, Phys. Rev. 25, 452. 1925.

[2]) H. A. Barton, G. B. Harnwell u. C. H. Kunsman, Phys. Rev. 27, 739. 1926.

Elektrometerausschlag bei Variationen der Spannung V zwischen 0 und 400 Volt. Durch diesen Spannungsbereich wurden sowohl die ein- wie auch mehrwertigen Ionen der untersuchten Materialien erfaßt, für schwere Ionen allerdings nicht mit so guter Auflösung wie für leichte. In Fig. 7 ist das Spektrogramm der Ionenemission eines reinen, frischen Platindrahtes (wahrscheinlich bei heller Rotglut, nähere Temperaturangabe fehlt) wiedergegeben. Dabei ist der Elektrometerausschlag

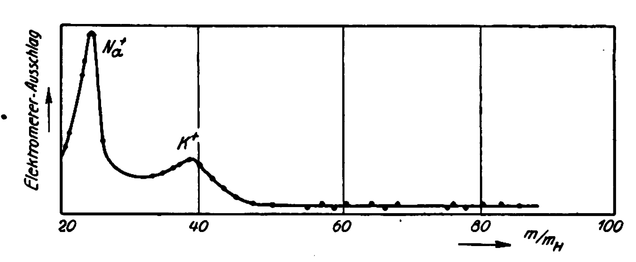


Fig. 7. Massenspektrogramm der Ionenemission eines Platindrahtes (nach BARTON, HARNWELL und KUNSMAN).

über dem aus der angelegten Spannung V errechneten Verhältnis m/m_H (m_H Masse des Wasserstoffions) aufgetragen. Das Maximum bei $m/m_H = 23{,}0$ entspricht dem einwertigen Natriumion und das bei $m/m_H = 39{,}1$ dem einwertigen Kaliumion, während Platin- oder Gasionen in keinem Falle festgestellt werden konnten.

Schon lange vor dieser Arbeit von BARTON und Mitarbeitern konnte RICHARDSON[1]) den Nachweis erbringen, daß es sich bei der Ionenemission von Platindrähten immer um Kalium und Natrium, in geringem Maße auch um Eisenionen handelt. Er benutzte zu dieser Untersuchung eine etwas andere Anordnung, die hier nicht näher beschrieben sei, da sie von dem SMYTHschen Massenspektographen an Genauigkeit übertroffen wird. Jedenfalls stellte er an einer großen Zahl auf die verschiedenste Art mit Säure, durch Ausglühen oder dgl. gereinigten Pt- und Manganindrähten fest, daß anfänglich der allergrößte Teil der emittierten Ionen ein $m/m_H = 40$ besitzt und durch Ionisation von K-Atomen entsteht, wie durch einen Kontrollversuch gezeigt werden konnte, bei dem auf den Pt-Draht ein sicher K^+-Ionen emittierendes Kalisalz aufgebracht war. Erst nachdem die Drähte ca. 24 Stunden lang bei ziemlich hoher Temperatur geglüht sind, beginnt die Emission des Na^+-Ions ($m/m_H = 23$) zu überwiegen, und in manchen Fällen kann auch noch kurz vor dem Durchbrennen des Fadens

[1]) O. W. RICHARDSON, Proc. Roy. Soc. London 89, 507. 1904.

eine Emission von Fe^+-Ionen ($m/m_H = 60$) gefunden werden. Eine Emission von Gas- oder Pt-Ionen oder von Ionen der Komponenten des Manganins konnte RICHARDSON ebenso wie BARTON und Mitarbeiter nicht feststellen.

Eine Emission solcher Ionen konnte bisher nur von W. HÜTTEMANN[1]) gezeigt werden, der Platin, Tantal und Wolfram untersuchte. Er fand bei Platin für Temperatur zwischen 950° und 1000° C Ionen von H und H_2, außerdem ein Ion mit $m/m_H = 30$, das er als einwertiges O_2-Ion anspricht, und bei höheren Temperaturen oberhalb 1350° C auch eine allerdings mit der Zeit rasch abklingende Emission einwertiger Pt-Ionen. Ähnliche Ergebnisse hatten die Messungen von Wolfram und Tantal. Es muß allerdings vor allem auf Grund der neueren, vorher besprochenen gegenteiligen Versuchsergebnisse als sehr fraglich erscheinen, ob die als Metallionen angesprochenen Ionen auch wirklich solche sind, oder ob es sich nicht ebenfalls um leicht verdampfende Fremdionen handelt, deren Eigenschaften bei dem geringen Auflösungsvermögen, das der HÜTTEMANNsche Apparat vor allem für schwere Ionen besaß, nicht genau ermittelt werden konnten. Es spricht dafür auch noch das rasche Verschwinden dieser Ionen nach dem Anheizen des Glühdrahtes.

Eine ganz beträchtliche Emission von positiven Ionen wurde schließlich noch durch JENKINS[2]) an Wolfram-Kathoden von Coolidgeröhren beobachtet. Da dieser Ionenstrom durch ein Magnetfeld, das einen großen Elektronenstrom zum vollständigen Verschwinden brachte, fast nicht beeinflußt wurde, folgert JENKINS auf ein schweres Ion — vermutlich das Wolframion, ohne dieses jedoch durch eine genauere Analyse nachzuweisen. Es beginnt dieser Ionenstrom bei $T = 2620^0$ K mit $2{,}4 \cdot 10^{-8}$ Amp. und erreicht bei $T = 3500^0$ K bereits $370 \cdot 10^{-8}$ Amp. Sicherlich wird aber auch dieser Ionenstrom durch Verunreinigungen des Kathodenmaterials verursacht. KENWORTHY[3]) der diese Versuche von JENKINS noch weiter fortsetzte, stellte fest, daß von 1600 vom Wolframdraht verdampfenden Metallatomen nur ein einziges als positives Ion fortgeht, ohne daß er allerdings nachweist, daß dieses auch tatsächlich ein Wolframion ist.

§ 5. Gleichgewichtsbedingungen bei Ionenreaktionen.

In den bisherigen Kapiteln beschränkten wir uns in allen Betrachtungen auf Vorgänge ohne chemische Reaktionen, bei denen es sich

[1]) W. HÜTTEMANN, Ann. d. Phys. 52, 816. 1917.
[2]) W. A. JENKINS, Phil. Mag. 47, 1025. 1924.
[3]) R. L. KENWORTHY, Phys. Rev. 27, 112. 1926.

um Übergänge geladener oder neutraler Teilchen aus einer Phase in die andere handelt, ohne Änderung ihrer chemischen Zusammensetzung. Im folgenden wollen wir uns jetzt mit Vorgängen befassen, bei denen chemische Reaktionen elektrisch geladener Teilchen auftreten, also auch molekulare Umsetzungen innerhalb einer Phase, wie z. B. bei der Ionisation von Gasen bei hohen Temperaturen, wo neutrale Gasatome selbständig in Ionen und Elektronen zerfallen. Bei der Art unserer thermodynamischen Behandlung ist es natürlich von vornherein klar, daß wir hierbei diese Vorgänge nur betrachten können, nachdem die chemische Reaktion bereits beendet ist und sich ein erneutes Gleichgewicht im ganzen System eingestellt hat. Wir müssen also auf die Untersuchung von Reaktionsgeschwindigkeiten oder dergleichen verzichten und können nur Aussagen über die Gleichgewichtskonzentrationen der Teilchen nach Ablauf der Reaktion, sowie über etwaige, dabei auftretende Wärme- oder ähnliche Effekte gewinnen. Jedoch sind die folgenden Betrachtungen, wenn nur gewisse Nebenbedingungen erfüllt sind, auch auf katalytische Reaktionen an Oberflächen anwendbar.

Es kann auch auf eine solche reversible Reaktion geladener Teilchen die Gibbs-Helmholtzsche Gleichgewichtsbedingung angewendet werden. Denken wir uns eine Anzahl der im Anfang vorliegenden Teilchen z. B. neutrale Gasatome auf unseren chemischen Nullpunkt, der zugleich das elektrische Nullpotential besitzt, gebracht und dort in die kleinsten bei allen späteren Prozessen vorkommenden Bausteine z. B. positive Ionen und Elektronen dissipiert. Setzen wir dann aus diesen Bausteinen die gewünschten, durch die Reaktion neu entstehenden Teilchen zusammen und bringen sie in den Gleichgewichtszustand, der sich nach der Reaktion einstellt, so sind auch für alle Teilchen die chemischen Potentiale genau definiert und die Gleichgewichtsbedingung, der zufolge die Gesamtarbeit Null ist, lautet für solche Umsetzung:

$$\mathfrak{K} = \Sigma\, \nu\, (\mu - \varepsilon\, \varphi) = 0.$$

Hierbei berücksichtigt das chemische Umsetzungsäquivalent ν sowohl das Vorzeichen wie die Menge der an dem Prozeß beteiligten, verschwindenden oder entstehenden Teilchen. Findet der Vorgang ausschließlich innerhalb einer Phase statt, so vereinfacht sich diese Gleichgewichtsbedingung noch weiter, da keine Veränderung der Gesamtladung eintreten kann ($\Sigma\, \nu\, \varepsilon = 0$), zu

$$\mathfrak{K} = \Sigma\, \nu\, \mu = 0 \tag{39}$$

Können alle Teilchen sowohl im Ausgangs- wie im Endzustand wie



die Atome eines idealen Gases behandelt werden, so ist ihr chemisches Potential, wie wir in Kap. 3 sahen:

$$\mu^{(g)} = R\,T\,(\ln c - \tfrac{3}{2}\ln T - \tfrac{3}{2}\ln M - \ln \Gamma) + \mu_i^{(g)}$$

und wir erhalten unter Benutzung dieses Wertes aus (39) durch Auflösen nach der Konzentration

$$\Sigma \nu \ln c = \Sigma \frac{\nu\,\mu_i^{(g)}}{R\,T} + \tfrac{3}{2}\Sigma \nu \ln T + \tfrac{3}{2}\Sigma \nu \ln M + \Sigma \nu \ln \Gamma \qquad (40)$$

Berücksichtigen wir jetzt das, was im Kap. 5, § 1 über die innere Eigenenergie $\mu_i^{(g)}$ der Teilchen gesagt wurde, und vernachlässigen wir die Zunahme dieser Eigenenergie beim Erwärmen von $T = 0$ in den betrachteten Zustand, so besitzen in einem System mit nur einer Ionenart allein die Atome ein zu berücksichtigendes $\mu_i^{(g)}$, das dann ihrer Ionisierungsarbeit u_0 entspricht. Treten jedoch gleichzeitig mehrere positive Ionenarten auf, so sind alle Teilchen bis auf den Zustand des höchstwertigsten Ions zu dissipieren, und es ist dann auch die Aufbauenergie der weniger geladenen Ionenarten zu berücksichtigen, die aber ebenfalls immer durch die betreffende Ionisierungsarbeit gegeben ist.

Jedoch genügt unsere Gleichung (40) allein noch nicht, um die Frage nach der Konzentration aller Teilchen nach Ablauf der Reaktion zu beantworten. Die Konzentration der zu ionisierenden Teilchen wird wohl immer gegeben sein, jedoch treten außerdem in (40) noch als Unbekannte alle Konzentrationen auf, die im Gleichgewicht als Reaktionsprodukte des Ausgangsstoffes vorhanden sind. Es ist eine Lösung daher nur möglich, wenn noch weitere Bedingungen, die uns die Konzentration einzelner Teilchenarten gesondert oder in ihrem Verhältnis zu anderen angeben, in solcher Zahl hinzutreten, daß die Gleichung (40) nur noch eine unbekannte Konzentration enthält und nach dieser aufgelöst werden kann. Diese Nebenbedingungen stehen uns auch wirklich in vielen vorkommenden Fällen, die dann theoretisch vollkommen zu überschauen sind, zur Verfügung. So z. B. bei der Temperaturionisation quasineutraler Gase, bei der die Gasatome in ein- oder mehrwertige Ionen und die entsprechende Zahl von Elektronen zerfallen, so daß ein festes angebbares Verhältnis zwischen der Konzentration der Ionen und Elektronen besteht. Oder bei der Ionisation von Gasen und Dämpfen an glühenden Oberflächen, bei welchem Prozeß neben der durch den Dampfdruck gegebenen Atomkonzentration noch die Konzentration der Elektronen durch unsere Gleichung (13) als Funktion der Temperatur und der Eigenschaft des glühenden Materials (ein-



schließlich seiner Oberfläche!) bekannt ist. Es sind dies zwei Fälle, in denen unsere Gleichung (40) nach der Konzentration der ionisierten Atome aufgelöst werden kann, und die im folgenden behandelt werden sollen.

§ 6. Temperaturionisation von Gasen und Dämpfen.

Unsere Gleichung (40) hat für die Temperaturionisation heißer Gase insofern eine besondere Bedeutung erlangt, als auf dieser Berechnung SAHA[1]) seine Theorie der an Fixsternen beobachteten Spektren aufbaute, die sich als außerordentlich fruchtbar für deren ganze Deutung erwies. Erstmalig wurde diese Ionisationsgleichung von EGGERT[2]) ebenfalls im Hinblick auf astronomische Probleme abgeleitet.

Die charakteristische Nebenbedingung für die Temperaturionisation heißer Gasmassen ist die Bedingung der Quasineutralität, wonach die Gesamtkonzentration Σc^+ und Σc^- der positiven und negativen Teilchen gleich, jedenfalls die Überschußkonzentration $(\Sigma c^+ - \Sigma c^-)$ klein gegen die für sich betrachtete positive oder negative Konzentration Σc^+ oder Σc^- der Volumeneinheit sein soll[3]). Diese Bedingung ist im Innern hinreichend ausgedehnter Gasmassen bei nicht verschwindend kleinen c^+ und c^- immer erfüllt, weil sonst im thermischen Gleichgewicht infolge der sich ausbildenden Raumladungen und dadurch bedingten Potential- und Konzentrationsänderungen nach dem Rande zu ein Feldanstieg bis zu unendlich hohen Potentialwerten eintreten müßte (Kap. 10, § 3, Gleichgewicht geladener Gasmassen).

Wir wollen die Behandlung für ein Gas durchführen, das in einwertige positive Ionen und Elektronen zerfällt. Es verschwindet dann bei der Reaktion 1 Mol neutraler Atome ($\nu = -1$), während 1 Mol einwertige Ionen ($\nu = +1$) und 1 Mol Elektronen ($\nu = +1$) neu entstehen. Unter Vernachlässigung des temperaturabhängigen Teils von $\mu_i^{(g)}$ kann für die im ungehemmten Gleichgewicht gültige Gleichung (40) geschrieben werden:

$$\ln \frac{c^+ \cdot c^-}{c^\times} = -\frac{u_0}{RT} + \tfrac{3}{2} \ln T + \tfrac{3}{2} \ln \frac{M^+ \cdot M^-}{M^\times} + \ln \Gamma \qquad (41)$$

Führen wir in diese noch $u_0 = \mathsf{F}\,I$ ein und bedenken, daß $M^+ \approx M^\times$ ist, so ergibt sich

$$\frac{c^+}{c^\times} = \frac{1}{c^-} \Gamma (M^-)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mathsf{F} \cdot I}{RT}} \qquad (42)$$

---

[1]) M. N. SAHA, ZS. f. Phys. **6**, 40. 1921.

[2]) J. EGGERT, Phys. ZS. **20**, 579. 1919.

[3]) Wir beschränken uns hier auf einwertige Ladungsträger.



Es hängt also das Verhältnis $\frac{c^+}{c^\times}$, das wir als Ionisierungsgrad bezeichnen wollen, neben der Temperatur und der Ionisierungsspannung immer noch von der Konzentration der Elektronen im Dampfraum ab. Wenn nun zwischen den Konzentrationen der Elektronen und Ionen die Quasineutralitätsbeziehung $c^+ = c^-$ bestehen soll, so kann der Ionisierungsgrad für beide geladene Teilchensorten angegeben werden, zu

$$\frac{c^+}{c^\times} = \frac{c^-}{c^\times} = \frac{1}{\sqrt{c^\times}}\, \Gamma^{\frac{1}{2}} (M^-)^{\frac{3}{4}}\, T^{\frac{3}{4}}\, e^{-\frac{11613}{T}\frac{I}{2}} \qquad (43)$$

Wir wollen diese Formeln für einen speziellen Fall, und zwar für Hg-Dampf ($I = 10{,}4$ Volt) bei 2000^0 K und $c^\times = 10^{-6}$ Mol/cm³ anwenden. Es würde diese Konzentration einem auf Zimmertemperatur umgerechneten Druck von 20 mm Hg entsprechen. Unter Einsetzung der bekannten Werte von Γ und M erhalten wir einen Ionisierungsgrad

$$\frac{c^+}{c^\times} = \frac{c^-}{c^\times} \approx 5{,}4 \cdot 10^{-11}_{\;T = 2000^0\,K}$$

Wir sehen also, daß wegen der großen Ionisierungsspannung des Hg-Atoms trotz der hohen Temperatur die Ionisierung außerordentlich gering ist, kommt doch erst auf $2 \cdot 10^{10}$ neutrale ein ionisiertes Atom. Es ist daher ohne weiteres verständlich, daß unter normalen Temperatur- und Druckverhältnissen, bei denen die Ionisation noch um vieles geringer ist, alle Gase, die nicht weiteren Ionisierungseinflüssen unterliegen, praktisch vollkommene Nichtleiter darstellen.

Die allgemeine Form (40) der Gleichgewichtsbedingung (41) ist bereits in den Ansätzen der Arbeit von SCHOTTKY[1]) vorgebildet. Historisch ist in den Veröffentlichungen von EGGERT[2]) und SAHA[3]) zunächst die Annäherungsform (41) angegeben worden, und erst durch spätere Arbeiten wurden die Gleichungen auch für Gemische von Gasen (RUSSEL[4]) erweitert und schließlich die vollständigen $\mu_i^{(g)}$-Werte in ihrer Abhängigkeit von Temperatur, Anregungsstufen und Quantengewichten (s. Gl. 12) eingeführt (SAHA[5]), FOWLER[6]), MILNE[7]) und BECKER)[8]),

[1]) W. SCHOTTKY, Ann. d. Phys. **62**, 113. 1920.
[2]) J. EGGERT, Phys. ZS. **20**, 570. 1919.
[3]) M. N. SAHA, ZS. f. Phys. **6**, 40, 1921.
[4]) H. N. RUSSEL, Astrophys. Journ. **55**, 119. 1922.
[5]) M. N. SAHA, Phil. Mag. **44**, 1128. 1922.
[6]) R. H. FOWLER, Phil. Mag. **45**, 1. 1923.
[7]) E. A. MILNE, Phil. Mag. **50**, 547. 1925.
[8]) R. BECKER, ZS. f. Phys. **18**, 325. 1923; **28**, 256. 1924.

was bei den hohen Temperaturen der Sternatmosphäre bedeutend wichtiger ist, als für unsere Laboratoriumsbedingungen. Doch würde hier die genauere Diskussion zu sehr auf astrophysikalisches Gebiet führen.

Es sind in den letzten Jahren verschiedentlich Versuche gemacht worden, durch Messung der Leitfähigkeit des Gases die Temperaturionisation auch im Laboratoriumsversuch experimentell zu bestimmen. Die neuesten Versuche wurden von SAHA, SUR und MAZUMDAR[1]) ausgeführt, die den Strom gemessen haben, der zwischen zwei Kohleelektroden, die sich in einem mit dem heißen Dampf verschiedener Metalle erfüllten Raum befinden, fließen kann. Der benutzte Vakuumofen bestand aus einem Graphitrohr, das durch direkten Stromdurchgang bis auf 2000° C geheizt wurde, wobei aber der Spannungsabfall in diesem so klein war, daß eine zusätzliche Ionisierung durch Elektronen- oder Ionenstoß nicht auftreten konnte. Die Konzentration des Dampfes wurde durch die Temperatur eines seitlichen und getrennt heizbaren Ansatzes, in dem sich das zu verdampfende Material befand, in gewissen Grenzen unabhängig von der Temperatur des Vakuumofens reguliert. Die Verfasser konnten dabei beim Anlegen einer Spannung von ca. 1 Volt an die Elektroden bei Hg, Zn und Cd-Dampf keinen Stromdurchgang beobachten, bei Mg-Dampf einen geringen und bei Na- und K-Dämpfen Ströme von mehreren Milliampere. Mit der Theorie wurden die Werte von den Verfassern noch nicht verglichen. Es bestehen jedoch, wie schon LANGMUIR[2]) ausgesprochen hat, gegen solche Messungen schwere Bedenken, da für die zwischen heißen Elektroden in Dampfräumen übergehenden geladenen Teilchen, wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, gar nicht die Bedingung der Quasineutralität, sondern die Bedingung der Ionisation an den Oberflächen der Elektroden gültig ist — zwei Versuchsbedingungen, die sich grundsätzlich voneinander unterscheiden, und von denen die Oberflächenionisation bei weitem stärkere Ionen- und Elektronenströme erzeugen kann. Sicherlich nur auf diese Art sind auch die von SAHA und Mitarbeitern in K- und Na-Dämpfen gemessenen hohen Ströme zu erklären, denn diese sind nur bei weitgehender Ionisation der Atome des Dampfraumes möglich, während unsere Rechnung zeigt, daß bei Hg, das allerdings ungefähr die doppelte Ionisierungsspannung hat, unter den Versuchsbedingungen ähnlichen Verhältnissen erst ein verschwindender Teil aller Atome ionisiert ist. Es wird sich daher die Gültigkeit unserer

---

[1]) M. N. SAHA, N. K. SUR u. K. MAZUMDAR, ZS. f. Phys. **40**, 648. 1926; s. auch dort Beschreibung und Literaturangabe der älteren Versuche.

[2]) J. LANGMUIR, Proc. Roy. Soc. London **107**, 61. 1925.



Gleichung einwandfrei wohl nur durch optische Untersuchungsmethoden nachweisen lassen. Wegen dieser Methode und der weiteren Möglichkeit der Bestimmung des Ionisationsgrades aus der Leitfähigkeit von Flammen muß allerdings auf die entsprechenden Bände dieses Handbuches verwiesen werden.

§ 7. Oberflächenionisation, der Ionenstrom einer glühenden Wolframfläche in Caesiumdampf.

Im vorigen Kapitel wurde die thermische Ionisierung von Gasatomen in einem von Elektroden unbeeinflußten Raum in Abhängigkeit von der Temperatur behandelt. Es sollen jetzt die Vorgänge bei der Ionisierung von Gas- oder Dampfatomen durch die Atom- und Bildkraftfelder glühender Oberflächen untersucht werden. Denken wir ein geschlossenes Gefäß gegeben, dessen Wände aus Wolfram mit der Temperatur T bestehen und das ein Gas oder einen Metalldampf bei gleicher Temperatur unter bestimmten Druck enthält. Auf die Wände dieses Gefäßes trifft dann in der Zeiteinheit eine durch Druck und Temperatur eindeutig gegebene Menge dieser Gasatome auf, und es wird qualitativ, wie die folgende thermodynamische Behandlung genauer zeigen wird, folgendes eintreten;

1. Ist die Elektronenaffinität des Gasatoms (Ionisierungsspannung) geringer als die des Wolframs (Austrittsarbeit), so wird zunächst fast allen auftreffenden Atomen ein Valenzelektron entrissen. Von den gebildeten positiven Ionen wird entweder ein gewisser Teil durch die Atom- und Bildkraftfelder an der Oberfläche festgehalten, so daß sich eine adsorbierte Oberflächenschicht ausbildet, die ihrerseits die Austrittsarbeit herabsetzen und die Bedingungen für Fall 2 schaffen kann. Oder es verdampfen bei genügend hoher Temperatur des Wolframs alle sofort wieder als Ionen oder neutrale Atome in den Gasraum — die Wolfram-Oberfläche bleibt rein von Fremdatomen.

2. Ist die Ionisierungsspannung des Dampfes größer als die Elektronenausttrittsarbeit der glühenden Oberfläche, so werden von den auf die Oberfläche auftreffenden Atomen die allermeisten diese wieder im gleichen neutralen Zustand und nur die wenigsten als Ionen verlassen.

Wir wollen jetzt zunächst nicht den Fall stationärer Ströme behandeln, sondern zuerst die im vollständigen thermischen Gleichgewicht gültigen Beziehungen untersuchen. Bei nicht zu hohen Drucken können wir annehmen, daß alle Teilchen im Dampfraum als ideale Gase angesehen werden können. Die Anwendung unserer Gleichgewichtsbedingung (40) ist dann wiederum möglich, indem wir speziell



ein Volumelement betrachten, das sich in der im Kap. 4, § 7 definierten Grenzfläche G befindet, wo wir noch einen durch die Oberfläche unbeeinflußten Gaszustand annehmen dürfen. Während nun früher die zur Verwertung von (40) noch weiter erforderlichen Bedingungen durch die Gleichheit der Elektronen- und Ionenkonzentration gegeben war, gelingt die vollständige Bestimmung im vorliegenden Falle dadurch, daß in der Nähe der glühenden Oberfläche die Konzentration der Elektronen bereits unabhängig von anderen Bedingungen durch die Elektronenaustrittsarbeit dieser Oberfläche festgelegt ist, allerdings in einer von der gebildeten Adsorptionsschicht im allgemeinen abhängigen Weise. Die Untersuchung dieser letzteren Abhängigkeit behalten wir uns vor und betrachten im folgenden die Elektronenaustrittsarbeit ψ^- zunächst als eine irgendwie gegebene Größe. Drücken wir demgemäß die Elektronenkonzentration c^- durch unsere frühere Gleichung (13) aus, so haben wir zu setzen

$$c^- = \Gamma (M^-)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{F \psi^-}{RT}}$$

Führen wir diesen Ausdruck in (41) ein, so erhalten wir für den Ionisierungsgrad in der Nähe glühender Oberflächen[1]);

$$\frac{c^+}{c^\times} = e^{-\frac{F}{RT}(I - \psi^-)} \tag{44}$$

Eine ganz entsprechende Gleichung gilt im thermischen Gleichgewicht wegen der Gleichheit von $M^\times$ und M^+ nach Gleichung (30) Kap. 5, § 1 für die von der Glühoberfläche ausgehenden (genauer: für die durch die Fläche G nach außen hindurchgehenden) neutralen und positiven Teilchenströmungen $\underset{\rightarrow}{s}^\times$ und $\underset{\rightarrow}{s}^+$ [2]);

$$\underset{\rightarrow}{s}^+ \Big/ \underset{\rightarrow}{s}^\times = e^{-\frac{F}{RT}(I - \psi^-)} \tag{45}$$

Könnte nun diese Gleichung auch auf den stationären Fall der Ionenstrommessung übertragen werden, wo keines der gebildeten Ionen zur Oberfläche zurückkehrt ($\underset{\leftarrow}{s}^+ = 0$), und wo im allgemeinen auch $\underset{\rightarrow}{s}^\times$ nicht wie im Gleichgewicht gleich $\underset{\leftarrow}{s}^\times$ ist, so wäre sie von größtem Interesse. Es wäre dann möglich, sofern ψ^- bekannt ist, den Bruchteil der Atome anzugeben, der die glühende Oberfläche in ionisiertem Zustande, also als positiver Ionenstrom wieder verläßt. Besonders wichtig wäre

---

[1]) Genauer: in der Grenzfläche G, auf die sich die Austrittsarbeit bezieht (s. Kap. 4, § 7).

[2]) Die rechtsgerichteten Pfeile bedeuten die Richtung von der Glühoberfläche fort, die linksgerichteteten zu dieser hin.



hier der Fall $I < \psi^-$, in dem nach (45) bei Unterschieden von etwa $^1/_2$ Volt an praktisch alle die Oberfläche verlassenden Atome ionisiert wären. Es sei gleich hier vorausgeschickt, daß Gleichung (45) in der Tat in der gewünschten Weise verwendbar ist, und daß bei Alkalimetalldämpfen — besonders bei Rb- und Cs-Dampf — über glühendem Wolfram bei hohen Temperaturen und geringen Dampfdrucken jene Bedingung $I < \psi^-$ realisierbar und somit auch die „vollständige Ionisation" der auftreffenden Dampfatome gewährleistet ist.

Um die Anwendbarkeit von (45) auf den Fall des stationären Stromüberganges feststellen zu können, müssen wir jetzt zunächst die Abweichungen der wirklichen Bedingungen, unter denen positive Sättigungsströme von Glühoberflächen in Dampfatmosphären gemessen werden, gegenüber dem bei Ableitung unserer Gleichung (45) vorausgesetzten Gleichgewichtszustand untersuchen. Wir entnehmen diese Abweichungen den Versuchsbedingungen, unter denen Langmuir und Kingdon[1]) sowie Becker[2]) die Ionisation von Cs-Dampf und Killian[3]), die von Rb- und K-Dampf an Wolframdrähten bestimmten.

Alle diese Autoren arbeiten mit gewöhnlichen, auf der Temperatur T befindlichen Wolframglühdrähten in hochevakuierten Röhren, in denen die Anode kalt ist und der Dampfdruck durch die Sättigungstemperatur des Dampfes bestimmt wird. Langmuir und Killian halten dabei das ganze Versuchsrohr unter gesättigtem Dampf, indem sie immer für einen Überschuß des Alkalimetalls im Entladungsgefäß sorgen. Dagegen benutzt Becker, um möglichst niedrige Drucke zu erhalten, nur ungesättigten Dampf, indem er durch Zertrümmern eines kleinen, im Entladungsgefäß befindlichen und mit dem betreffenden Bodenkörper beschickten Röhrchens nach dem Evakuieren und Abschmelzen eine bestimmte Menge des Dampfes zuführt. Dabei findet anscheinend die Diffusion von dem Röhrchen in das Hauptrohr hinein ziemlich langsam statt, so daß durch Temperaturänderung der Dampfdruck im Hauptrohr zwar geändert wird, aber immer weit unter dem Sättigungsdampfdruck bei der betreffenden Temperatur bleibt.

Hat sich ein bestimmter Dampfdruck eingestellt, dessen Größe durch eine weiter unten geschilderte Methode bestimmt wird, so werden die von dem Glühfaden emittierten Ionen- und Elektronenströme gemessen, indem ein zum Herausholen der Sättigungsströme ausreichendes positives oder negatives Potential an die zylindrischen Außenelektrode (die wir der Einfachheit halber durchweg als Anode bezeichnen wollen)

[1]) J. Langmuir u. K. H. Kingdon, Proc. Roy. Soc. London, 107, 61. 1925.
[2]) I. A. Becker, Phys. Rev. 28, 341. 1926.
[3]) Th. J. Killian, Phys. Rev. 27, 578. 1926.

angelegt wird. Dabei kann von sekundären Zusammenstößen der den Raum durchfliegenden Ionen oder Elektronen abgesehen werden, da bei den verwendeten Drucken (10^{-8} bis 10^{-12} mm Hg) alle freien Weglängen ungeheuer groß gegen die Rohrdimensionen sind.

Unter diesen Versuchsbedingungen bestehen gegenüber den bei Ableitung von (45) vorausgesetzten statischen Gleichgewichtszuständen folgende Unterschiede. Erstens ist, um einen relativ unwichtigen Umstand vorwegzunehmen, die Temperatur der auf den Glühdraht auftreffenden neutralen Teilchen nicht die Temperatur T des Glühdrahtes, sondern die Temperatur T_0 der Gefäßwände. Die vom Glühdraht in geladener oder ungeladener Form ausgehenden Teilchen haben dagegen, da der Wärmeausgleich sehr rasch eintritt, praktisch die Temperatur T des Glühdrahtes. Dadurch tritt jedoch nichts anderes ein als eine dauernde Abkühlung des Glühdrahtes, die durch direkte Bestimmung von dessen effektiver Temperatur berücksichtigt werden kann. Eine zweite Komplikation ist rein rechnerischer Art: wenn statt der Teilchenströmung $\overleftarrow{s}^{\times}$ die Konzentration $c^{\times}$ oder der Drucke $p^{\times}$ angegeben wird, ist es in den zitierten Arbeiten nicht immer ohne weiteres klar, ob diese Größen aus den (zunächst ermittelten) $\overleftarrow{s}^{\times}$ mittels des Zusammenhanges zwischen s und c bzw. p [Gl. (18) Kap. 4] unter Annahme einer Temperatur T_0 oder T berechnet wurden. In Zweifelsfällen werden wir deshalb zwischen $p^{\times}(T_0)$ und $p^{\times}(T)$, $c^{\times}(T_0)$ und $c^{\times}(T)$ unterscheiden.

Für die auftreffenden Ionen und Elektronen kommt ein solcher Temperatureffekt nicht in Frage, weil unter den geschilderten Versuchsbedingungen alle geladenen Teilchen, die auf die Glühoberfläche auftreffen, zurückkehrende emittierte Teilchen sind (nur positive Teilchen, bei negativem Sättigungsstrom, und umgekehrt), welche die Temperatur T des Glühdrahtes besitzen, da keine Zusammenstöße im Gasraum stattfinden.

Viel wichtiger als der geschilderte Temperatureffekt ist jedoch drittens der bei Strommessung gegenüber dem stationären Zustand auftretende Unterschied in der Zahl der auftreffenden Teilchen verschiedener Art, durch den die Zahl und Art der emittierten Teilchen in verschiedener Weise beeinflußt werden kann. Wir haben hier zwischen Elektronen- und Ionen-Sättigungsstrommessungen zu unterscheiden (Fall a und b).

Fall a: Werden die (durch die Grenzfläche G) emittierten Elektronen alle fortgeführt ($\overleftarrow{s}^{-} = 0$), so wird in allen übrigen $\overleftarrow{s}$- und $\overrightarrow{s}$-Werten nur dann ein Unterschied auftreten können, wenn die auf-

treffenden Elektronen ($\underset{\leftarrow}{s}^{-}$) entweder direkt reflektiert werden würden oder eine sekundäre Emission von Elektronen, Ionen oder neutralen Atomen veranlaßten. Schließt man solche Effekte (natürlich abgesehen von dem rein thermischen Abkühlungseffekt der Elektronen) aus, so bedeutet die Fortführung der Elektronen überhaupt keine sonstigen Abänderungen gegenüber dem Gleichgewichtszustande. Der gemessene Sättigungsstrom und damit auch die gemessene Austrittsarbeit ψ^{-} wird also denselben Wert haben wie in einem Gefäß konstanter Temperatur T, in dem sich Cs-Dampf von der durch $\underset{\leftarrow}{s}^{\times}$ bestimmten Konzentration $c^{\times}_{(T)}$ befindet, und in dem alle von der Glühoberfläche unter diesen Bedingungen ausgehenden Teilchenströmungen $\underset{\rightarrow}{s}^{\times}$, $\underset{\rightarrow}{s}^{+}$, $\underset{\rightarrow}{s}^{-}$ in gleicher Stärke zum Glühdraht wieder zurückkehren[1]).

Fall b: Wesentlich anders liegt dagegen die Sache bei den positiven Sättigungsstrommessungen, wo durch die Versuchsbedingungen $\underset{\leftarrow}{s}^{+} = 0$ gemacht wird. Auf $\underset{\leftarrow}{s}^{\times}$ hat das unter den geschilderten Versuchsbedingungen (dünner Glühdraht, freie Weglängen groß gegen die Gefäßdimensionen) allerdings keinen merklichen Einfluß; selbst wenn $\underset{\rightarrow}{s}^{\times}$ (wie wir sehen werden) beeinflußt, und somit die „verzehrende Wirkung" des Glühdrahtes für die neutralen Teilchen geändert wird, sind hier keine Rückwirkungen auf $\underset{\leftarrow}{s}^{\times}$ zu erwarten[2]). Es ist also der Beitrag zu diskutieren, den der Ionenstrom $\underset{\leftarrow}{s}^{+}$ zu den Emissionen $\underset{\rightarrow}{s}^{\times}$, $\underset{\rightarrow}{s}^{-}$ und $\underset{\rightarrow}{s}^{+}$ liefert, wenn $\underset{\leftarrow}{s}^{\times}$ fest gegeben ist. Dieser Beitrag kann direkter und indirekter Art sein. Ein direkter Beitrag von $\underset{\leftarrow}{s}^{+}$ zu den ausgesandten Teilchenmengen wird dann vorhanden sein, wenn entweder Ionen direkt reflektiert werden, oder wenn eine durch das Auftreffen der positiven Ionen hervorgerufene Sekundäremission von Ionen, Elektronen oder Atomen besteht. Solche direkten Effekte langsamer Ionen sind bisher wohl noch nicht untersucht, aber anscheinend nicht in erheblichem Maße vorhanden. Sieht man von ihnen ab, so wird man anzunehmen haben, daß sich jedes auftreffende Ion mit Elektronen und Atomen in der Oberflächenschicht ins Gleichgewicht setzt und nur insofern zur Emission der Teilchen der verschiedenen Art beiträgt,

---

1) Da hiernach bei Elektronenstrommessungen kein wesentlicher Unterschied gegenüber dem Gleichgewichtsfall vorliegt, konnten wir die ganze Diskussion von vornherein auf Fall b der positiven Sättigungsstrommessungen zuspitzen.

2) Wohl aber in anderen, z. B. in den Fällen, in denen große Glühelektroden und größere Drucke verwendet werden.



als es die *Besetzung der Oberfläche* mit Fremdatomen (Elektronen stehen ja stets in beliebiger Menge zur Verfügung) ändert. Dieser *indirekte* Effekt ist nun nach Versuchen von BECKER (Kap. 8, § 3) unter Umständen außerordentlich stark, und zwar besonders in solchen Fällen, wo der Aufbau der Oberflächenschicht im statischen Zustand wesentlich durch das Gleichgewicht der auftreffenden und verdampfenden *positiven* Teilchen bestimmt ist, also in Fällen, wo $c^+ \gg c^\times$, $\underset{\substack{\rightarrow\\ \leftarrow}}{s^+} \gg \underset{\substack{\rightarrow\\ \leftarrow}}{s^\times}$ ist. Es tritt dann bei ständigem Fortführen der positiven Teilchen ein (sehr rascher) Übergang in einem Zustand sehr viel geringerer Besetzungsdichte ein.

Das Wesentliche ist nun, daß die für den statischen Gleichgewichtszustand geltenden Beziehungen (13) und (45) auch für jeden beliebigen, also insbesondere für den durch Fortführung der positiven Ionen geschaffenen Zustand gelten, *falls* sowohl für die Ionen wie für die auftreffenden Atome angenommen wird, daß sie sich in der Oberfläche miteinander und mit den Elektronen *ins thermische-chemische Gleichgewicht* setzen.

Man kann dies folgendermaßen einsehen. Unter den gemachten Annahmen ist die Emission aller drei Teilchenarten nur von dem momentanen Besetzungszustand der Oberfläche abhängig, dagegen unabhängig von der Art und Zahl der in dem betreffenden Moment auftreffenden Teilchen. Es ist also jetzt jede Beziehung zwischen den $\underset{\rightarrow}{s^+}$, $\underset{\rightarrow}{s^\times}$ und $\underset{\rightarrow}{s^-}$ eine Angelegenheit der Oberfläche selbst. Da wir nun thermisch-chemisches Gleichgewicht für die Fremdatome innerhalb der Oberflächenschicht angenommen haben, ist jeder beliebige Oberflächenzustand (sofern nur dafür gesorgt wird, daß längs der Oberfläche überall die gleichen Bedingungen bestehen), außer durch die Temperatur, nur noch durch die Besetzungsdichte mit Fremdatomen charakterisiert und entspricht somit einem Oberflächenzustand, der auch im wirklichen thermischen Gleichgewicht mit dem Gasraum bei passender Dichte des neutralen Dampfes realisiert werden kann. Da nun für diesen Fall die Gültigkeit der Beziehungen (13) und (45) verbürgt und da nach unseren Annahmen die Emission in jedem Moment von der Art und Zahl der momentan auftreffenden Teilchen unabhängig ist, gelten diese Beziehungen auch für den stationären Zustand. Charakterisieren wir alle Größen, die dem durch Fortführung aller positiven Ionen geschaffenen neuen Oberflächenzustand entsprechen, durch einen Strich ($s' = s$ stationär), so haben wir also zwar, wenn $\underset{\leftarrow}{s^\times}$ gegeben ist und $\underset{\leftarrow}{s^+} = 0$ gemacht wird, mit veränderten Eigenschaften der Oberfläche, also einer anderen Elektronenaustrittsarbeit $\psi^{-\prime}$, anderen Emissions-

werten $\underset{\rightarrow}{s}^{-\prime}$ (und $c^{-\prime}$), $\underset{\rightarrow}{s}^{+\prime}$, $\underset{\rightarrow}{s}^{\times\prime}$ zu rechnen, aber zwischen diesen Größen bestehen die alten Beziehungen.

$$c^{-\prime} = \Gamma T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{F\psi^{-\prime}}{RT}}$$

$$\underset{\rightarrow}{s}^{+\prime}/\underset{\rightarrow}{s}^{\times\prime} = e^{-\frac{F}{RT}(I-\psi^{-\prime})}. \tag{45a}$$

Betrachten wir jetzt zuerst das Gebiet (hohe Temperaturen, geringer Cs-Druck), in dem nach den Untersuchungen von Langmuir und Kingdon eine Wolframoberfläche bei ständiger Fortführung der gebildeten positiven Ionen praktisch von Cs-Atomen **unbedeckt** bleibt, so daß $\psi^{-\prime} = \psi_W^-$ des reinen Wolframs zu setzen ist. Da für den Caesiumdampf $I = 3{,}88$ Volt und nach Kap. 4, § 9: $\psi_W^- = 4{,}48$ Volt ist, so ist hier der am Anfang dieses Paragraphen diskutierte erste Fall verwirklicht. $I - \psi^{-\prime}$ ist gleich $-0{,}60$ Volt und nach (45a) wird

$$\underset{\rightarrow}{s}^{+\prime}/\underset{\rightarrow}{s}^{\times\prime} = e^{+\frac{11\,613}{T}\cdot 0{,}60}.$$

In Tabelle 6 sind von Langmuir und Kingdon nach dieser Gleichung errechnete Werte des Ionisierungsgrades für Temperaturen zwischen $T = 500$ bis 2500^0 K bei reinen Wolframflächen angegeben. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, überwiegt also in außerordentlich starkem, wenn auch mit der Temperatur allmählich abnehmendem Maße die Ionenströmung über die neutrale ($\underset{\rightarrow}{s}^{+\prime} \gg \underset{\rightarrow}{s}^{\times\prime}$). Als Beispiel für ein

Tabelle 6.
Oberflächen-Ionisation an W- und thoriertem W in Cs-Dampf. (nach Langmuir u. Kingdon.)

T° K	W (ψ^- = 4,53 Volt) $c^+/c^\times$	Th W (ψ^- = 2,68 Volt) $c^+/c^\times$
500	4 230 000	$9{,}33 \times 10^{-12}$
1000	2 060	$8{,}96 \times 10^{-6}$
1200	577	$8{,}90 \times 10^{-5}$
1500	162	$8{,}80 \times 10^{-4}$
2000	45,3	$8{,}75 \times 10^{-3}$
2500	21,1	$3{,}49 \times 10^{-2}$

vollständig andersartiges Verhalten ist in Tabelle 6 auch die Ionisation von Cs-Atomen an vollkommen mit Thorium bedeckten Woframdrähten (s. Kap. 8, § 2) angegeben, ebenfalls unter der Annahme, daß keine Cs-Adsorption stattfindet. In Gleichung (45a) ist dann $\psi^{-\prime} = \psi_{W\,Th}^-$ $= 2{,}68$[1]) Volt zu setzen, so daß $I - \psi^-$ positiv gleich 1,20 Volt wird

[1]) K. H. Kingdon, Phys. Rev. 24, 510. 1924.

und die neutrale Cs-Verdampfung in einem allerdings mit der Temperatur abnehmenden Maße die Ionenverdampfung überwiegt.

Endlich ist noch der Fall einer atomar mit Sauerstoff bedeckten W-Oberfläche (s. Kap. 8, § 4) in ihrer Wirkung auf die Cs-Ionisation ebenfalls von LANGMUIR und KINGDON untersucht. Da dann nach KINGDON[1]) die Austrittsarbeit $\psi^{-}_{W_0} = 9{,}2$ Volt ist, wird bei fehlender Cs-Adsorption $I - \psi^{-} = -5{,}3$ Volt, so daß die neutrale Cs-Emission im zugänglichen Temperaturgebiet unmeßbar klein bleibt.

Das eigentliche Interesse dieser Feststellung liegt nun darin, daß, wenn die Beziehung $\underset{\rightarrow}{s}^{+\prime} \gg \underset{\rightarrow}{s}^{\times\prime}$ wie bei den diskutierten Beispielen gesichert ist, die Messung des Ionensättigungsstromes $i^{+\prime}$ direkt ein Maß für die Zahl der bei dem betreffenden Dampfdruck auf die Oberfläche auftreffenden neutralen Teilchen, also die Größe $\underset{\leftarrow}{s}^{\times}$ und damit auch $p^{\times}$ liefert. Wenn nämlich ein Festhalten der auftreffenden Cs-Atome an der Glühoberfläche nicht mehr stattfindet (allgemeiner wenn an der Glühoberfläche der Gleichgewichtszustand erreicht ist), muß bei Ionensättigungsstrommessung im stationären Strömungszustand (bei dem ja $\underset{\leftarrow}{s}^{+} = 0$) die Bedingung bestehen; $\underset{\leftarrow}{s}^{\times} = \underset{\rightarrow}{s}^{+\prime} + \underset{\rightarrow}{s}^{\times\prime}$. (Im Gegensatz zum statischen Fall wo $\underset{\leftarrow}{s}^{\times} = \underset{\rightarrow}{s}^{\times}$ und $\underset{\leftarrow}{s}^{+} = \underset{\rightarrow}{s}^{+}$ ist.) Falls nun $\underset{\rightarrow}{s}^{\times\prime} \ll \underset{\rightarrow}{s}^{+\prime}$ ist, d. h. falls der überwiegende Teil der auftreffenden neutralen Atome ionisiert wieder verdampft, geht diese Bedingung über in:

$$\underset{\leftarrow}{s}^{\times} = \underset{\rightarrow}{s}^{+\prime} = \frac{i^{+\prime}}{F}. \tag{46}$$

Diese Gleichung sagt innerhalb ihres Gültigkeitsbereichs aus, daß der positive Ionenstrom weder von der Temperatur T des Glühdrahtes, noch von der Art der benutzten Glühoberfläche, noch nach Erreichung der Sättigung von dem Anlegen stärkerer Felder (Kap. 11) abhängig ist. Diese Folgerungen sind in der Tat experimentell sehr gut bestätigt wie Fig. 30 Kap. 8, § 3 zeigt. Durch diese Beziehung ist eine Methode gefunden, durch Messung von $i^{+\prime}$ die Größe von $\underset{\leftarrow}{s}^{\times}$ oder den damit in einfacher Weise zusammenhängenden Dampfdruck $p^{\times}_{(T_0)}$ und die Konzentration $c^{\times}_{(T_0)}$ (evtl. auch die Rechengrößen $p^{\times}_{(T)}$ und $c^{\times}_{(T)}$) des betreffenden Dampfes zu bestimmen. Denn zufolge der früheren Gleichung (34) können wir schreiben:

$$s^{\times} = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{k \cdot N}{2\pi M^{\times} T_0}}\, p^{\times}_{(T_0)} \text{ Mol/cm}^2 \text{ sec}$$

[1]) K. H. KINGDON, Phys. Rev. 24, 510. 1924.

so daß nach (46)

$$p^{\times}_{(T_0)} = \frac{R}{F} \sqrt{\frac{2\pi}{R_{Erg/Grad}}} \cdot \sqrt{T_0 M^{\times}}\, i^{+\prime} = 1{,}80 \cdot 10^{-4} \sqrt{T_0 M^{\times}}\, i^{+\prime} \text{ mm Hg} \qquad (47)$$

wird, wenn $i^{+\prime}$ in Amp/cm² und für R die Werte $R = 0{,}83 \,.\, 10^8$ Erg/Grad bzw. $0{,}624 \cdot 10^5$ mm Hg/Grad eingesetzt werden. Für Cs-Dampf bei einer mittleren Dampftemperatur $T_0 = 340^0$ K und $M^{\times} = 132$ ergibt das

$$p^{\times} \sim 3{,}8 \cdot 10^{-2} \cdot i^{+\prime} \text{ mm Hg} \qquad (47a)$$

Da positive Ionenströme von 10^{-8} Amp/cm² noch bequem meßbar sind, ergibt sich hieraus eine Methode für Dampfdruckmessungen bis zu Drucken von 10^{-10} mm Hg und darunter, also ein außerordentlich empfindliches Verfahren, mit dem bereits die Dampfdrucke von Cs, Rb und K durch Killian (l. c.) bei tiefen Temperaturen bestimmt worden sind. Die obere Grenze dieses Verfahrens ist wohl im wesentlichen dadurch gegeben, daß bei höheren Drucken die Temperatur des Glühdrahtes nicht hoch genug gesteigert werden kann, um zu verhüten, daß eine Adsorption des Dampfes auf der Oberfläche stattfindet und damit die Bedingung $I < \psi^{-\prime}$ durchbrochen wird.

Es bleibt jetzt noch der andere, dem bisherigen entgegengesetzte zweite Fall zu betrachten, in dem Gleichung (45a) ebenfalls anwendbar ist. Bei höheren Dampfdrucken und niedrigeren Temperaturen ist im statischen Zustand die Oberfläche des Glühdrahtes weitgehend mit adsorbierten Atomen des Dampfes bedeckt. Handelt es sich dabei um elektro-positive Atome, wie bei den hier vorzugsweise behandelten Alkali-Metalldämpfen über W-Oberflächen, so wird die Elektronenaustrittsarbeit ψ^{-} sehr erheblich unter die Ionisierungsspannung erniedrigt, und es wird nach (45) im statischen Gleichgewicht $\underset{\rightarrow}{s}^{+}/\underset{\rightarrow}{s}^{\times} \ll 1$ und damit natürlich auch $\underset{\leftarrow}{s}^{+}/\underset{\leftarrow}{s}^{\times} \ll 1$. Da unter diesen Umständen die Fortführung der positiven Ionen, durch die $\underset{\leftarrow}{s}^{+\prime} = 0$ gemacht wird, gar keine merkliche Änderung in dem Zustand der Oberflächenbeschaffenheit und damit auch in den Teilchenströmungen $\underset{\rightarrow}{\underset{\leftarrow}{s}}^{\times\prime}$, $\underset{\rightarrow}{\underset{\leftarrow}{s}}^{-\prime}$, und $\underset{\rightarrow}{s}^{+\prime}$ hervorruft, fallen letztere praktisch mit den statischen Werten $\underset{\leftarrow}{\underset{\rightarrow}{s}}^{\times}$, $\underset{\leftarrow}{\underset{\rightarrow}{s}}^{-}$ und $\underset{\rightarrow}{s}^{+}$ zusammen. Es kann daher in Gleichung (45) direkt die im statischen Zustand bei gleichem $\underset{\leftarrow}{s}^{\times}$ durch Elektronen-Sättigungsstrom-Messungen bestimmte Austrittsarbeit eingeführt werden; ferner fällt $\underset{\rightarrow}{s}^{+\prime}$ mit $\underset{\rightarrow}{s}^{+}$ zusammen. In vielen Fällen ist dann allerdings entweder $\underset{\rightarrow}{s}^{+}$ oder s^{-} unmeßbar klein; es gibt

jedoch Zustandsgebiete bei mittleren Glühtemperaturen, in denen sowohl $\underset{\rightarrow}{s}^{+}$ wie s^{-} (ψ^{-}) gemessen werden können, so daß durch das Experiment die Gleichung (45) nachgeprüft werden kann. Für die Bestimmung von $s^{\times}$ kommen dabei entweder gewöhnliche Dampfdruckmessungen oder die soeben geschilderte Methode bei hohen Temperaturen des Glühdrahtes in Frage. Dann ist es jedoch vorteilhafter, Gleichung (45) in einer Form zu schreiben, in welcher sie die der direkten Messung zugänglichen Größen: i^{+}, i^{-} und $s^{\times}$ enthält. Mit Hilfe von (10) (18) und (42) erhalten wir

$$\frac{i^{+}}{\underset{\rightarrow}{s}^{\times}} = \frac{F \cdot A\, T^2 m}{i^{-}} e^{-\frac{F \cdot I}{RT}} \tag{48}$$

wobei A die schon früher benutzte universelle Konstante bedeutet.

Langmuir und Kingdon haben für $T = 1177^{0}$ K bei einem der Temperatur $T_0 = 70^{0}$ C entsprechenden Sättigungsdruck des Cs folgende Werte ermittelt:

1. $s^{\times} = 2{,}51 \cdot 10^{-8}$ Mol/cm² sec $(\underset{\rightarrow}{s}^{\times} = \underset{\leftarrow}{s}^{\times})$
2. $i^{+} = 2{,}06 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm²
3. $i^{-} = 2{,}22 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm².

Durch direkte Benutzung der $s^{\times}$ und i^{+}-Meßwerte erhalten wir:

$$\frac{i^{+}}{\underset{\rightarrow}{s}^{\times}} = 82; \quad \left(\frac{c^{+}}{c^{\times}} = 8{,}5 \cdot 10^{-4}\right)$$

und durch Einsetzen des Elektronenstromes i^{-} und $I = 3{,}88$ Volt in (48)

$$\frac{i^{+}}{\underset{\rightarrow}{s}^{\times}} = 92{,}5; \quad \left(\frac{c^{+}}{c^{\times}} = 9{,}6 \cdot 10^{-4}\right).$$

Es ist dies eine Übereinstimmung zwischen Messung und Theorie, die völlig innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Temperaturbestimmung liegt.

Charakteristisch ist in diesem Gebiet noch das Verhalten des Ionensättigungsstromes bei starken angelegten Feldern. Während bei hohen Temperaturen dieser durch äußere Felder nicht zu beeinflussen ist, da alle auf die Glühfläche auftreffenden Atome spontan sofort wieder verdampfen, ist das, wie Becker (l. c.) ausführt, in dem zuletzt behandelten Gebiet sehr wohl möglich, denn es befinden sich dann auf der Wolframoberfläche immer Ionen, die allein mit ihrer eigenen Energie nicht aus der Wirkungssphäre der Atom- und Bildkraftfelder entweichen können.

Es soll jedoch die eingehendere Behandlung vor allem des letzteren Gebietes, sowie des bei den Ionenstrommessungen labilen Überganges zwischen den zwei besprochenen Zuständen der Glühoberfläche erst später gleichzeitig mit den Untersuchungen der Aufbaubedingungen für die Cs-Schichten in Kap. 8, § 3 erfolgen.

§ 8. Oberflächenionisation von Gasen und komplizierten Dämpfen.

Im gleichen Maße, wie Gleichung (44) auf die leicht ionisierbaren Alkalimetalldämpfe anwendbar ist, muß sie natürlich auch für andere Gase und Dämpfe zu gebrauchen sein. Jedoch mit dem Unterschied, daß in der Regel ähnlich wie bei thorierten Wolframdrähten in Cs-

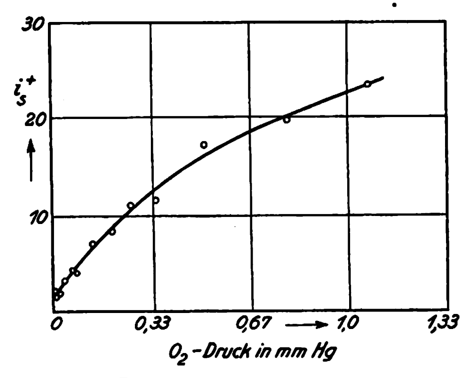


Fig. 8. Ionenemission eines Pt-Drahtes (T~800° C const) bei geringen O_2-Drucken (nach O. W. RICHARDSON).

Fig. 9. Ionenemission eines Pt-Drahtes (T~800° C const) bei höheren O_2-Drucken (nach O. W. RICHARDSON).

Dampf, die negative Austrittsarbeit des Heizdrahtes kleiner als die Ionisierungsspannung des betreffenden Gases oder Dampfes ist, so daß die Ionisation und damit auch der Ionenstrom nur mit den empfindlichsten Meßinstrumenten nachgewiesen werden kann. Da jedoch entsprechend Kap. 5, § 4 die meisten Materialien bereits im Vakuum eine „primäre" Ionenmission aufweisen, ist außerdem bei diesen Versuchen oftmals schwer der Ursprung der beobachteten Ionen festzustellen.

Vor allem von RICHARDSON[1]) sind eine Reihe von Versuchen gemacht worden, die sich mit der Ionenemission von Pt-Drähten in verschiedenen Gasen — wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Helium usw. — befassen. Um dabei von der primären Ionenemission, besonders aber von deren Zeitabhängigkeit weitgehend unabhängig zu sein,

[1]) O. W. RICHARDSON, Phil. Trans. A. 207, 1. 1906.

glühte er die Drähte vor Beginn der Untersuchung längere Zeit im Vakuum aus, bis ihre positive Emission entweder ganz verschwunden oder auf einen geringen, konstant bleibenden Endwert abgesunken war. Die nach dieser Vorbehandlung in Sauerstoff zu beobachtende Ionisation ist typisch für die aller Gase. In Fig. 8 und 9 sind Messungen von Ionenströmen eines Pt-Drahtes, der die konstante Temperatur von 800° C besaß, bei verschiedenen Sauerstoffdrucken nach RICHARDSON wiedergegeben. Die allerdings immer sehr geringe Ionisation (die Ströme haben die Größenordnung von 10^{-11} Amp) nimmt danach wohl bei geringen Drucken fast proportional mit diesen zu, nähert

Tabelle 7.

Positive Emission von Pt (0,223 cm² Fläche) in Gasen (nach RICHARDSON).

Sauerstoff p = 1,47 mm Hg		Stickstoff p = 2,8 mm Hg	
Temperatur abs.	i^+ Amp.	Temperatur abs.	i^+ Amp
708	$1{,}6 \cdot 10^{-12}$	827	$3{,}0 \cdot 10^{-13}$
770	$6{,}7 \cdot 10^{-12}$	900	$1{,}7 \cdot 10^{-12}$
826	$1{,}5 \cdot 10^{-11}$	907	$3{,}8 \cdot 10^{-12}$
883	$3{,}2 \cdot 10^{-11}$	984	$2{,}76 \cdot 10^{-11}$
940	$5{,}8 \cdot 10^{-11}$	1071	$9{,}9 \cdot 10^{-11}$
999	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$		
1058	$3{,}8 \cdot 10^{-10}$		
1119	$6{,}4 \cdot 10^{-10}$		
1181	$1{,}1 \cdot 10^{-9}$		
1227	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$		

sich jedoch von ca. 200 mm Hg an einem bei weiteren Drucksteigerungen angenähert konstant bleibenden Wert. Tabelle 7 gibt die Ionenströme desselben Platindrahtes bei konstantem Druck als Funktion der Temperatur an und zwar für Sauerstoff von 1,47 mm Hg und für Stickstoff von 2,8 mm Hg. In beiden Fällen nimmt also der Strom sehr rasch mit der Temperatur zu; RICHARDSON zeigt, daß er exponentiell von der Temperatur abhängt, was auch nach Gleichung (44) zu erwarten ist. Die Ionisation des Stickstoffs besitzt angenähert dieselbe Druckabhängigkeit wie die des Sauerstoffs, nur daß ihr Absolutbetrag, wie aus Tabelle 7 zu ersehen, bedeutend geringer ist. Zwischen diesen Werten des Sauerstoffs und Stickstoffs liegen die des Wasserstoffs und Heliums, wobei H_2 eine größere Ionisation als

He aufweist. Bemerkenswert ist, daß sich He ganz ähnlich verhält wie die anderen Gase.

Von Wichtigkeit ist bei diesen Vorgängen noch eine zeitliche Verzögerungserscheinung, indem bei plötzlichen Druckänderungen der Ionenstrom erst allmählich den durch den neuen Druck vorgeschriebenen Wert annimmt. Aus dieser Verzögerungserscheinung und der durch Fig. 9 und 10 gegebenen Druckabhängigkeit des Ionenstromes schließt Richardson, daß sich auf dem Pt-Draht eine Adsorptionsschicht der betreffenden Gasatome ausbildet, deren Dichte vom Druck abhängt (er stellt auch bereits Formeln zur Berechnung dieser Schicht auf) und die eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit des Pt-Drahtes hervorruft. Richardson hat diese Annahme später wieder fallen gelassen, da er bei den Pt-Drähten den Einfluß dieser Schicht auf die Elektronenemission nicht in entsprechendem Maße nachweisen konnte, doch ist sie heute in anderen Fällen, z. B. durch die Wolfram-Caesiumemission (Kap. 8, § 3) vollauf bestätigt.

Ein genauerer Vergleich der gemessenen Werte mit der Theorie ist schwer durchzuführen. Es ist überhaupt fraglich, ob es sich in den von Richardson beobachteten Fällen wirklich um eine thermisch bedingte Ionisation der betreffenden reinen Gase gehandelt hat. Zwar ergibt sich, daß mit Ausnahme des Stickstoffs die Ionenemission den zu erwartenden Gang (starke Abnahme) mit zunehmender Ionisierungsspannung zeigt, jedoch sind die beobachteten Werte immer noch ungeheuer viel größer, als nach der thermischen Theorie für die betreffenden Gase zu erwarten wäre. Die Nachrechnung zeigt, daß eine mit atomarem Sauerstoff bedeckte Wolframkathode ($\psi^- = 9{,}2$ V) bei 1 mm Sauerstoffdruck (für einfache Ionisation des O_2 in ein Elektron und O_2^+ ist $I = 15{,}5$ V) und 2000^0 K erst einen Ionenstrom von $i_s^+ = 6{,}9 \cdot 10^{-15}$ Amp/cm² hervorrufen würde. Die gemessenen Ströme sind also um viele Zehnerpotenzen größer als dieser errechnete Wert, der überdies für Pt wegen dessen geringerer Austrittsarbeit und geringerer Sauerstoffaffinität wahrscheinlich noch außerordentlich viel kleiner sein müßte. Es soll daher von einer weiteren Diskussion dieser und älterer Versuche Abstand genommen werden[1]).

Weit unübersichtlichere Verhältnisse als bei dem bisher besprochenen Zerfall einfacher Moleküle oder Atome in Ionen und Elektronen liegen vor, wenn mehrere Molekülarten an heißen Oberflächen katalytisch miteinander reagieren und sich dabei neue, geladene oder ungeladene

[1]) Nähere Einzelheiten und Literaturangaben s. O. W. Richardson, Electron emission from hot bodies II, Aufl. S. 266 ff..



Molekülarten bilden. Solche Reaktionen sind von KEITH-BREWER[1]) untersucht worden, indem z. B. ein Gemisch von Sauerstoff und Alkoholdampf in gleichmäßigem Strom gegen eine heiße, meist aus Gold bestehende Elektrode geblasen und durch Strommessung die Zahl der dabei ionisierten Teilchen festgestellt wurde. Bei diesen und ähnlichen Gemischen werden bereits bei einer Elektrodentemperatur von ca. 300—400° C positive wie negative Ionenströme beobachtet, die mit der Temperatur exponentiell und mit der angelegten Spannung proportional zunehmen, ohne daß aber bei Steigerung der Spannung eine Andeutung von Sättigung eintritt. In vielen Fällen ist dabei der beobachtbare negative und positive Ionenstrom gleich groß, besonders dann, wenn die Reaktion schon bei so niedrigen Temperaturen der Elektrode erfolgt, daß diese noch keine meßbare Elektronenemission zeigt. Ähnlich kompliziert liegen auch die Verhältnisse bei den von HABER und JUST[2]) untersuchten Reaktionen von Phosgen- oder Bromdämpfen an Tröpfchen einer K-Na-Legierung. Es werden dabei schon bei Raumtemperatur vor allem Elektronen emittiert mit Anfangsgeschwindigkeiten bis zu 1 Volt, während bei der Reaktion derselben Dämpfe mit Cs, K und Li negative Ionen entstehen.

Trotzdem die so gemessenen Ionenströme bei der graphischen Darstellung $\log i_s$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ auf einer geraden Linie liegen, ist eine theoretische Erfassung und Nachprüfung dieser Versuche noch nicht gelungen. Man könnte zwar durch magnetische Analyse über das $\frac{m}{e}$ und damit über den Aufbau der gebildeten Teilchen sowie den Ablauf der Reaktion Aufschluß zu erhalten versuchen, jedoch ist bei diesen Reaktionen bisher der Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonzentration und meßbarer Strömung der geladenen Teilchen, sowie die Änderung der Oberflächenbeschaffenheit der heißen Elektroden beim Fortführen der geladenen Teilchen gegenüber dem Gleichgewichtszustand noch nicht genügend geklärt; besonders da auch schon beim Fehlen äußerer Felder die Fortführungs- oder Rückdiffusionsbedingungen für die an der Oberfläche neu gebildeten Teilchen von der Form und Geschwindigkeit des auf die Glühelektrode gerichteten Gasstromes abhängen werden. Daher würde auch die Aufstellung einer der Gleichung (44) entsprechenden Formel noch keinen Aufschluß über die zu erwartenden Ströme geben können.

---

[1]) A. KEITH-BREWER, Phys. Rev. **26**, 633, 1925 u. Proc. Nat. Acad. Science **12**, 506. 1926.

[2]) F. HABER u. G. JUST, Ann. d. Phys. **36**, 308. 1911.



SECHSTES KAPITEL.

Thermionische Wärmeeffekte.

§ 1. Übersicht.

Wärmeeffekte spielen in der Thermionik, ebenso wie in der gewöhnlichen Untersuchung chemischer Reaktionen, eine doppelte Rolle. Einerseits haben sie für sich eine praktische Bedeutung, indem sie die Temperatur des Systems verändern und dadurch die Reaktionsbedingungen oder die Wirkung des Systems nach außen beeinflussen. Andererseits spielen sie eine indirekte Rolle für die Berechnung chemischer Arbeiten (z. B. beim Verdampfen von Elektronen) und Gleichgewichte: es wird auf den Temperaturgang der $\mathfrak{K}$ oder μ, unter Umständen auch (mit Hilfe des NERNSTschen Theorems) auf die Absolutwerte der Arbeiten geschlossen, wenn spezifische Wärmen und die Wärmeeffekte der betreffenden Reaktion bekannt sind.

Das größte Interesse besitzt auf unserem Gebiete, nach beiden Richtungen hin, natürlich die Elektronenemission aus glühenden Körpern, die wir chemisch als einen Verdampfungsprozeß der Elektronen kennen lernten. Leider waltet über der eigentlichen „Thermochemie" dieses Gebietes ein unglückliches Verhängnis. Der Abkühlungseffekt beim stationären Austritt der Elektronen ist zwar meßbar und befindet sich im großen ganzen in Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung; doch ist dieser stationäre Wärmeeffekt nicht genau die Größe, die einer thermodynamischen Behandlung zugänglich ist. Andererseits haben die Versuche, wenigstens den Temperaturgang von μ oder $[\mathfrak{K}]$ auf angebbare thermische Effekte (spezifische Wärmen) zurückzuführen, zwar eine Unsumme von Arbeit und Nachdenken verursacht, aber teils wegen des Hineinspielens elektrischer Arbeits- und Wärmeeffekte, teils wegen der Unmöglichkeit, die „spezifische Wärme der Elektronen" direkt zu messen, nur eine geringe praktische Ausbeute ergeben. Das Ergebnis der hier angestellten zahlreichen Kreisprozeßbetrachtungen, die stets irgendwie mit der Anwendung der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung auf das Elektronendampfproblem zusammenhängen, läßt sich als verhältnismäßig einfache Konsequenz der mit der μ-Thermodynamik abgeleiteten Emissionsformel (19), Kap. 4, § 3 darstellen. Wir werden deshalb bei den zunächst zu behandelnden Problemen des Temperaturganges der Elektronenaustrittsarbeit in der Weise vorgehen, daß wir unter Benutzung der in der Einleitung (Kap. 3) diskutierten allgemeinen thermodynamischen Beziehungen die hier möglichen Schlüsse aus dieser Emissionsformel ableiten und erst im Anschluß daran auf die thermo-

dynamischen Verdampfungswärmen und auf die Bedeutung der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung in diesem Zusammenhange eingehen. Dann werden wir die Verhältnisse bei stationärem Elektronenübergang und die hier in Frage kommenden experimentellen Methoden und Ergebnisse besprechen, um schließlich bei den thermischen Erscheinungen, die bei Ionenumsetzungen auftreten, noch etwas zu verweilen.

§ 2. Temperaturgang der Elektronenaustrittsarbeit nach der μ-Thermodynamik.

Die vorliegende Frage lautet: was läßt sich über die Temperaturabhängigkeit der Größe $[\mathfrak{K}] = \mu_i^{(g)} - \mu - \mathsf{F}(\varphi - \Phi)$ für die Elektronen aussagen? $\mu_i^{(g)}$ ist für Elektronen wie in Kap. 4, § 1 besprochen, entweder gleich Null oder gleich $R\,T \ln 2$, je nachdem, ob man eine Rotation des Elektrons annimmt oder nicht. Entschließt man sich für eine der beiden Annahmen, so bestehen also hier keine Zweifel.

$\frac{d\mu}{dT}$ ist, wie in Kap. 3 erwähnt, vom äußeren Druck praktisch unabhängig und für Stoffe von unveränderlicher innerer Zusammensetzung (was wir hier annehmen wollen), bei denen μ eine reine Funktion der Temperatur ist, gleich $\frac{\partial \mu}{\partial T}$. Nun gilt nach Gleichung (7a), Kap. 3, § 3

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T=0} - \int_0^T \frac{\partial C_p}{\partial n} \frac{dT}{T}$$

Hier wird die Aufmerksamkeit auf zwei Größen gelenkt: die Entropie der elektronenhaltigen Stoffe beim absoluten Nullpunkt und den Einfluß der Elektronenvermehrung oder -verminderung auf die spezifische Wärme des Metalls. Für das Glied $\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T=0}$ nimmt G. W. BRIDGMAN[1]) in einer allerdings dort auf die Oberfläche des Glühkörpers angewandten Darstellung an, daß es entsprechend dem NERNSTschen Theorem für reine Körper gleich Null sei, dagegen für Oxyde und andere Substanzen, die variable b oder falsche $\mathfrak{A}$-Werte ergeben haben (Kap. 4, § 8), möglicherweise einen von Null wesentlich verschiedenen Wert besitzt. Auch für die etwas einfacheren Verhältnisse im Innern des Festkörpers, auf den sich hier unsere Betrachtungen beziehen, ist leider die Statistik oder Nullpunktsthermodynamik noch nicht so weit entwickelt, daß man mit voller Sicherheit $S = 0$ behaupten

[1]) G. W. BRIDGMAN, Phys. Rev. 27, 173. 1926.

könnte und zwar nicht nur für den Normalzustand, sondern auch für die hier in Frage kommenden, an Elektronen verarmten oder angereicherten Zustände[1]). Doch wird man Abweichungen von $\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T=0} = 0$ wohl weder bei reinem Metall noch bei Oxyden oder verunreinigten Glühkörpern für sehr wahrscheinlich halten. Wir wollen deshalb mit einem gewissen Vorbehalt die Annahme $\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T=0} = 0$ akzeptieren. Dann handelt es sich für die Diskussion von $\frac{\partial \mu}{\partial T}$ ausschließlich um die Frage des Einflusses der Elektronen auf die spezifische Wärme des Metalls. Eine direkte Messung dieses Einflusses scheint, wie schon bemerkt, kaum möglich. Theoretische Betrachtungen darüber sind, abgesehen von dem etwas später zu diskutierenden, allerdings ungenauen Zusammenhang mit der Thomsonwärme, von W. Schottky[2]) und N. v. Raschewsky[3]), besonders eingehend aber von Eastman[4]), angestellt worden. Es sind zwei Einflüsse zu unterscheiden:

1. Sind die Elektronen, die wir wohl in Quantenbahnen gebunden anzunehmen haben, selbst einer Änderung ihrer Quantenzahl fähig, vermögen sie also unter Energieaufnahme in eine andere Quantenbahn überzugehen, so haben wir in einer Vermehrung oder Verminderung der Gesamtzahlen derartiger Elektronen eine Ursache für eine Veränderung der spezifischen Wärme des Metalls mit n zu sehen. Es ist nicht ganz unmöglich, daß die neuerdings von F. Simon[5]) beobachteten Anomalien der spezifischen Wärme gewisser Körper auf Elektronenquantensprünge zurückzuführen sind. Falls bei der Änderung der Elektronenzahl n durch die Elektronenemission ausschließlich diese Elektronen (des Simoneffektes) aus dem Metall entfernt werden, so würden sich für $\frac{\partial S}{\partial n}$ (das man hier direkt berechnen kann) Beträge ergeben, die von $T = 0$ bis zu hohen Temperaturen von Null bis $R\,T \ln 2$ anwachsen. Es würde dies in μ Zusatzgliedern $< RT \ln 2$ oder, da $RT = \frac{T}{11\,613}$ Volt ist, $< \frac{T}{16\,800}$ Volt entsprechen, also in der Größenordnung von $\frac{1}{10}$ Volt.

---

[1]) Es handelt sich allgemein um die Statistik geordneter Mehrkomponentensysteme, die noch sehr wenig entwickelt ist.

[2]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **37**, 645. § 13. 1925.

[3]) N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **36**, 628. 1926.

[4]) Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 552. 1926.

[5]) F. Simon, Berl. Ber. 1926, S. 477.

2. Zu diesem direkten Einfluß kann nun noch ein indirekter kommen, der in der Veränderung der spezifischen Wärme der Atome bei einer Verarmung oder Anreicherung an Elektronen besteht. Da der Gang der spezifischen Wärme fester Körper bekanntlich wesentlich durch die Eigenfrequenz der einzelnen Atome im Gitter bestimmt ist, kann man diesen Einfluß auch als Folge der Anwesenheit oder Abwesenheit der Elektronen auf die Eigenfrequenz der Atome betrachten. Man findet, daß der hiervon herrührende Beitrag zum chemischen Potential μ der Elektronen für hohe Temperaturen einfach durch $RT \ln \nu'/\nu$ gegeben ist, wenn ν' die Eigenfrequenz der Atome mit Elektronen, ν die der Atome ohne Elektronen ist[1]). Da im allgemeinen die Kräfte vieler Einzelteilchen zusammenwirken, um die Eigenfrequenz eines Atoms oder Ions zu bestimmen, wird man ν' und ν nicht größenordnungsmäßig verschieden annehmen und auch hier nur einen Einfluß $\leqq RT \sim \frac{1}{10}$ Volt in Rechnung zu stellen haben. Im ganzen wird man also, obgleich diese Abschätzungen sehr ungenau sind, doch annehmen können, daß es sich hier nur um Elemente handelt, die von gleicher oder kleinerer Größenordnung als RT, also jedenfalls klein gegen die gesamte Austrittsarbeit sind.

§ 3. Der Potentialsprung in der Doppelschicht.

Es bleibt also als wesentlichstes der Temperaturgang von $\mathsf{F}(\varphi - \Phi)$ zu diskutieren, wobei wir, wenn es sich um Sättigungsstrommessungen handelt, für φ wieder das Potential in der etwa 10^{-4} cm von der Oberfläche entfernt liegenden Grenzfläche setzen wollen, das im allgemeinen durch Raumladungen und äußere Felder nicht merklich beeinflußt wird, so daß der Potentialunterschied $(\varphi - \Phi)$ im wesentlichen nur durch die HELMHOLTZsche Doppelschicht an der Oberfläche bestimmt ist. Über die Größe und den Temperaturgang dieser Doppelschicht etwas wirklich Entscheidendes zu ermitteln, ist bisher weder auf theoretischem noch auf experimentellem Wege gelungen. Vielleicht kann man hoffen, wenigstens den Temperaturgang durch geeignete Messungen von Voltadifferenzen mit einiger Zuverlässigkeit zu ermitteln (s. Kap. 7, § 2). Daß die thermodynamische Beziehung (4a), Kap. 3, § 2, zu der elektrischen Verdampfungswärme $\mathfrak{L}_e$ hier nicht weiter hilft, ist klar,

[1]) Nach der EINSTEINschen Formel, die wir hier der Einfachheit halber benutzen können, ist die freie Energie pro Grammatom eines festen Körpers gleich $RT \ln\left(1 - e^{-\frac{h \cdot \nu}{kT}}\right)$. Nimmt man $h \cdot \nu \ll kT$ an und bildet die Differenz zweier solcher Ausdrücke für ν und ν', so kommt man auf den obigen Wert.



da man weder die quasistatische Verdampfungswärme genau messen, noch in der gemessenen Größe das chemische und elektrische Glied voneinander trennen kann. Vom theoretischen Standpunkt aus aber handelt es sich um eins der diffizilsten Probleme der Materie. Es ist die Anordnung der geladenen Teilchen in einer Grenzschicht zu untersuchen, in der die Verschiedenheit der atomaren Kräfte innen und außen als primäre Ursache für Ladungsverschiebungen auftritt: Verschiebungen geladener Atome gegeneinander (in Ionengittern wie in Metalloxyden), Verschiebungen der bei der betreffenden Temperatur an die Atome oder Ionen festgebundenen Elektronen (Polarisationselektronen), endlich Verschiebungen der beweglichen Elektronen, die zu Ladungsanreicherungen oder -verarmungen führen können[1]). Diesen primären Ursachen entgegen wirken die statistischen Ausgleichstendenzen: ist etwa in einem Teil der Schicht unter dem Einfluß der genannten Kräfte eine Verarmung an Elektronen eingetreten, so besteht eine je nach den Eigenschaften der betreffenden Materie größere oder kleinere Tendenz, die Elektronen, entgegen den sie entfernenden Kräften, in dies Gebiet zurückzuziehen. Endlich spielen bei der Gesamtverteilung der Ladungen eine ausschlaggebende Rolle die eigenen Rückwirkungen der geordnet verteilten Ladungen, die sich in der Variation des Potentialmittelwertes Φ bzw. φ beim Durchgang durch die Schicht dokumentieren.

Das Resultat des Zusammenwirkens dieser verschiedenen Faktoren mit einiger Genauigkeit vorauszusagen, wird sich heute wohl noch niemand anheischig machen. Wir wollen nur darauf hinweisen, daß der Wert und Temperaturgang des Potentialsprunges $(\varphi - \Phi)$ vollständig verschieden sein kann bei aus gleichartigen und bei aus ungleichartigen, elektrisch polaren Atomen zusammengesetzten Stoffen. Temperaturgänge des $(\varphi - \Phi)$ der Oxyde könnten, wenn sie nicht noch ganz andere Ursachen haben (Kap. 9, § 2) auf diesen Unterschied gegenüber den Metallen zurückzuführen sein. Für die reinen Metalle, wo wesentlich nur die Verschiebungen der Polarisationselektronen gegen die Kerne und die Anreicherungen oder Verarmungen an freien Elektronen in Frage kommen, kann man sich vielleicht folgendes rohe Bild machen: die Valenzelektronen der Atome — die inneren Schalen werden sicherlich relativ wenig beeinflußt — werden in der Oberfläche und in ihrer Nähe zwei Arten von Verschiebungen erfahren. Erstens werden die Bahnen der Valenzelektronen, die in der äußersten Atomschicht vorhanden sind (denn wir werden nicht annehmen können,

[1]) W. Schottky, ZS. f. Phys. 34, 658. 1925. Dort auch weitere Literatur.

daß etwa die äußersten Atome durchweg ihre Valenzelektronen abgegeben haben), Unsymmetrien zeigen, die mit der Verschiedenheit der „außen“ und „innen“ auf sie wirkenden Kräfte zusammenhängen. Dieser Anomalie, die zu einer auf atomare Schichtdicken beschränkten, aber vielleicht ziemlich wirksamen Doppelschicht (Größenordnung von Volt) mit der negativen Belegung nach außen[1]) führen kann, steht eine auf wahrscheinlich größere Abmessungen ausgedehnte gegenüber, die dadurch zustande kommt, daß eine gewisse Zahl von Oberflächenatomen Valenzelektronen abgegeben und in tiefer nach dem Metallinnern liegende Bereiche zurückgedrängt hat. Diese Abdrängungstendenz hat zwei Ursachen. Die eine ist die elektrostatische Wirkung der soeben geschilderten Polarisationdoppelschicht; die andere kann man vielleicht kurz dahin charakterisieren, daß in der Oberflächenschicht „schon ein Teil der Austrittsarbeit geleistet ist“, so daß eine strukturchemische (kapillare) Kraft die Elektronen aus der Oberfläche nach innen zieht. Wenn infolge des Fehlens einer resultierenden äußeren Feldstärke die Gesamtladung der Schicht gleich Null sein muß, so hat diese Verschiebung von Elektronen nach innen, unter gleichzeitiger Verarmung an Elektronen (Anreicherung positiver Ladung) in den äußersten Oberflächenschichten, ebenfalls den Charakter einer reinen Doppelschicht, und zwar haben wir hier eine den Austritt der Elektronen erleichternde Wirkung, im Gegensatz zu der den Austritt erschwerenden Wirkung der Polarisationsschicht. Als einen, wenn auch noch sehr unsicheren Beweis für die zweite Art von Doppelschicht, die positive Überschußladungen in der äußersten Metalloberfläche fordert, kann man vielleicht das Ergebnis von Sprühversuchen mit möglichst reinem Quecksilber ansehen, die neuerdings im Lenardschen Institut ausgeführt worden sind[2]). Hiernach scheint es, als ob in der Oberfläche des Quecksilbers im natürlichen Zustande aus je einem Kubus von der Größenordnung $(1-2\cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm})^3$ ein Elektron nach dem Innern zurückgedrängt wäre. Man berechnet daraus Potentialsprünge von 2—20 Volt; die obere Grenze ist natürlich unmöglich, die untere scheint aber auf eine nicht unbeträchtliche Rolle dieser Potentialsprünge hinzuweisen. Für die theoretische Berechnung dieses Effektes wäre neben der Variation der chemischen Kräfte vom Innern nach der Oberfläche zu die Kenntnis der Ordnungstendenz des Metalls für die Elektronen von entscheidender Bedeutung. Je mehr sich das Metall durch Strukturkräfte gegen eine lokale Anreicherung oder

[1]) W. Schottky, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 237. 1920.

[2]) A. Bühl, Über die elektrische Doppelschicht an der Oberfläche von Quecksilber. Ann. d. Phys. 80, 137—180. 1926.



Verarmung von Elektronen sträubt, desto weiter wird sich der Einfluß der Doppelschicht nach dem Innern erstrecken. Größenordnungen von 10^{-6} cm sind z. B. mit der FRENKELschen Metalltheorie[1]), in der eine Ordnungstendenz des Metalls für die Elektronen als nicht vorhanden betrachtet wird, unvereinbar; nach FRENKEL muß sich eine rein elektrische Störung wegen der spontanen Raumladungskompensation schon auf Größenordnungen von einem Atomabstand im Innern des Metalls ausgeglichen haben. Vielleicht gibt gerade die Frage nach der Dicke einer solchen Störungsschicht eine experimentelle Handhabe zu weiterem Eindringen in die chemischen Eigenschaften der Metallelektronen. Im engsten Zusammenhang mit unserem Problem steht hierbei die Spezialfrage, ob die Dicke der elektrischen Störungsschichten in Metallen mit abnehmender Temperatur abnimmt (wie nach der FRENKELschen Theorie) oder nicht vielmehr, wegen der bei tiefen Temperaturen steigenden Ordnungstendenz, welche größere Ladungsanomalien zu unterdrücken strebt, mit abnehmender Temperatur zunimmt[2]).

Sowohl was die Richtung und Größenordnung, wie auch den Temperaturgang der elektrischen Doppelschicht bei reinen Metallen angeht, müssen wir also vorläufig noch theoretisch den weitesten Spielraum lassen und können nur ungefähr aus der merklichen Konstanz von b bei reinen Metallen und dem geringen anzunehmenden Temperaturgang von μ auf relativ geringe Temperaturabhängigkeit von $(\varphi - \Phi)$ schließen. Was den Absolutwert von $(\varphi - \Phi)$ betrifft, so muß in diesem Zusammenhang auf die Beobachtung hingewiesen werden, daß die Austrittsarbeiten der positiven Ionen durchweg annähernd doppelt so groß gefunden wurden, wie die der Elektronen (Kap. 5, § 2). Diese Tatsache könnte man, wenn man von der Theorie eines Elektronenionengitters mit gleichmäßig verteilten ruhenden positiven und negativen Ladungen ausgeht, in dem Sinne einer $- +$ Doppelschicht an der Metalloberfläche deuten, die die Hälfte des Unterschiedes dieser beiden Austrittsarbeiten ausmacht. Wenn jedoch, wie man annehmen muß, die Valenzelektronen im Metallinnern eine mittlere kinetische Energie von der Größenordnung der Valenzelektronen der freien

[1]) J. FRENKEL, ZS. f. Phys. **29**, 214. 1924.

[2]) Wir möchten es jetzt, sowohl nach den Erfolgen der FRENKELschen Theorie wie nach den neueren Ergebnissen der Quantenmechanik, die den schnell bewegten Elektronen gewissermaßen eine „verwischte Ladung“ zuordnen, für wahrscheinlich halten, daß eine ähnliche Ordnungstendenz wie für die Ionen eines Kristallgitters für die Valenz- bzw. Leitungselektronen nicht besteht.

Metallatome (4—10 Volt) besitzen[1]), so wird sicher ein Teil des Unterschiedes der Austrittsarbeiten von Elektronen und Ionen auf diesen Umstand zurückzuführen sein und eine Abschätzung der Größe, ja sogar des Vorzeichens von $(\varphi - \Phi)$ ist an genauere Kenntnisse über die Bahnen der Valenzelektronen in Metall gebunden, als wir sie z. Z. besitzen.

Bei der vorläufigen Unzugänglichkeit aller dieser Probleme ist es außerordentlich befriedigend, daß wir wenigstens in dem Spezialfalle, wo die Austrittsarbeit durch in der Oberfläche adsorbierte Fremdatome verändert wird, dank den Arbeiten von J. LANGMUIR und seiner Schule einigermaßen zuverlässige Kenntnisse über den Wert der dadurch bedingten zusätzlichen Potentialsprünge besitzen, die sich als dem Vorzeichen nach verschieden und in der Größe zwischen 0 und etwa 9 Volt schwankend ergeben. Wir kommen auf diese Bestimmungen und ihre Theorie später (Kap. 8) zurück. Daß ähnliche Effekte auch bei bisher für „rein" gehaltene Substanzen, wie den Metalloxyden, eine Rolle spielen können, wird u. a. durch die Ergebnisse und Diskussion des Funkeleffektes (Kap. 12) nahe gelegt.

§ 4. Temperaturgang der Austrittsarbeit und quasistatische Wärmeeffekte.

Während bisher versucht wurde, den Temperaturgang der Austrittsarbeit der Elektronen auf elementarere, ihn konstituierende Effekte zurückzuführen, wobei direkte thermische Untersuchungen noch kaum eine Rolle spielten, wollen wir jetzt die Frage behandeln, wie der Temperaturgang der Austrittsarbeit mit dem gesamten Wärmeeffekt zusammenhängt, der bei quasistatischer reversibler Überführung von Elektronen aus einem tief im Innern des Metalls gelegenen Gebiet M nach einer Stelle M′ des Dampfraums auftritt. Unter Austrittsarbeit wollen wir hierbei das in der Emissionsformel (19) auftretende und in Kap. 4, § 8 definierte [$\mathbf{\mathfrak{K}}$]-Glied verstehen.

Die Untersuchung geht von den nach dem 2. Hauptsatz bestehenden Beziehungen zwischen Wärme- und Arbeitseffekten einer Reaktion aus, die für den elektrischen Teil dieser Größen durch Gleichung (4) Kap. 3, § 2 dargestellt sind, aber in derselben Form auch für die chemischen Größen $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{L}$ und somit auch für die gesamten [$\mathfrak{K}$] und [$\mathfrak{L}$] gelten. Indem man [$\mathfrak{K}$] in die Normalarbeit („Austrittsarbeit") [$\mathbf{\mathfrak{K}}$] und den $\mu^{(g)}$-Rest zerlegt, dessen Temperaturabhängigkeit bekannt ist,

[1]) J. FRENKEL, a. a. O. vgl. auch W. SCHOTTKY, Phys. ZS. 27, 232—241. 1920.



gelangt man unmittelbar zu den gewünschten Beziehungen zwischen dem gesamten statischen Wärmeeffekt [$\mathfrak{L}$] und der Austrittsarbeit [$\mathfrak{K}$].

Dieser an sich sehr einfache Gedankengang wird nun allerdings dadurch erschwert, daß die Bedeutung des Wärmeeffektes [$\mathfrak{L}$] sehr sorgfältig erwogen werden muß, und daß ferner die in der gesuchten Beziehung auftretende Temperaturabhängigkeit von [$\mathfrak{K}$] und [$\mathfrak{K}$] nur dann vollständig bestimmt ist, wenn genau angegeben wird, wie sich die übrigen äußeren Variabeln des Systems bei der Temperaturänderung verhalten sollen. Da diese Punkte in der bisherigen Literatur noch nicht dargestellt sind, ist ein etwas genaueres Eingehen auf diese Fragen nötig. Wir diskutieren zunächst die genaue Bedeutung des gesamten statischen Wärmeeffektes.

Bei der Untersuchung dieses Wärmeeffektes, der, im Gegensatz zu dem stationären Effekt, einer schubweisen Überführung eines kleinen Quantums Elektronen nach einer bestimmten Stelle des Dampfraumes entspricht, stellt sich heraus, daß er nicht nur von dem stationären verschieden (§ 8), sondern auch ganz von den äußeren Bedingungen abhängig ist, die bei dieser schubweisen Verschiebung für das übrige System maßgebend sind. Erstens kann man nämlich in den Mikrophasen M und M′ im Metall und Gasraum, zwischen denen die Verschiebung der dn Mol Elektronen stattfindet, entweder den Druck (p und p′) oder die Volumina (V und V′) konstant halten. Die Wärmeeffekte unterscheiden sich dabei durch das Glied RT, idealen Gaszustand in V′ und Vernachlässigung von $\frac{\partial V}{\partial n}$ gegen $\frac{\partial V'}{\partial n}$ vorausgesetzt. Ferner kann aber die in Kap. 3, § 2 besprochene elektrische Wärme $\mathfrak{L}_e$ ganz verschieden ausfallen, je nach dem Betrage der sekundären Elektrizitätsverschiebungen, die als Folge der Überführung der Ladung[1]) εdn von M nach M′ in dem Gesamtsystem zugelassen werden. Es sind hier alle Zwischenstufen möglich zwischen Festhaltung sämtlicher übriger geladener Teilchen des Systems in ihrer Mikrophase (mit Hilfe eines Systems von undurchdringlichen Wänden) und vollkommener Freiheit aller geladenen Teilchen, wobei das übrige System entweder ganz sich selbst überlassen bleiben kann (keine äußeren elektrischen Kräfte), oder auch an den Stellen, wo eine äußere Elektrizitätszufuhr vorgesehen ist, die elektrischen Kräfte (hier Klemmspannungen) konstant gehalten werden, so daß Ladungsverschiebungen auch durch die Grenzen des Systems hindurch auftreten können.

[1]) Da die folgenden Betrachtungen auf die Überführung ganz beliebiger geladener Teilchen anwendbar sind, schreiben wir statt des Ladungsäquivalents —F der Elektronen allgemeiner ε.



Ganz die gleiche Zahl von Nebenbedingungen, die gegeben sein muß, um den Wert von $[\mathfrak{L}]$ vollständig zu bestimmen, tritt nun auch auf, wenn die Bedeutung der mit $[\mathfrak{L}]$ in Beziehung zu setzenden Größe $\frac{\partial [\mathfrak{K}]}{\partial T}$ festgelegt werden soll. Zunächst steht von der Bedeutung des Symbols $\frac{\partial}{\partial T}$ hier nur fest, daß bei Veränderung der Temperatur die der Arbeit $[\mathfrak{K}]$ zugrunde liegende Reaktion (hier der Übertritt geladener Teilchen von der Mikrophase M nach M′) nicht fortschreiten soll, so daß die Teilchenzahlen beider Mikrophasen konstant gehalten werden müssen. Im übrigen muß aber besonders angegeben werden, ob p und p′ oder V und V′ bei Änderung von T konstant bleiben sollen. Ferner muß, da $[\mathfrak{K}]$ den Anteil $\mathfrak{K}_e = \varepsilon(\varphi - \Phi)$ enthält, wiederum angegeben werden, wie sich sämtliche äußeren elektrischen Bestimmungsgrößen des Systems bei der Veränderung von T verhalten sollen.

Thermodynamisch erfaßt man alle sich hier bietenden Möglichkeiten, indem man außer der primär zu verändernden Menge n der Ladungen in den Phasen M und M′ und der Temperatur noch so viele „Arbeitskoordinaten" des Gesamtsystems einführt, wie in irgendeinem der betrachteten Fälle als unabhängig gegeben oder festgehalten angenommen werden (Zahl der voneinander unabhängigen äußeren Angriffsstellen des Systems). Bezeichnet man diese Arbeitskoordinaten ohne Rücksicht auf ihren näheren Charakter mit x und die dazu gehörigen Arbeitskoeffizienten (die die Arbeiten angeben, wenn bloß die speziell betrachtete Koordinate geändert wird) mit X, so sind die verschiedenen Wärmeeffekte vollkommen charakterisiert, wenn angegeben ist, für welche Koordinaten die x selbst, und für welche nur die X bei der Verschiebung konstant gehalten werden. Unter den x stelle man sich etwa die beiden Volumina der beteiligten Mikrophasen vor, ferner die Ladungen der unabhängig voneinander aufgeladenen Leiter (Elektroden) des Systems; die zugehörigen X sind dann die Drucke p und p′, sowie die Einzelpotentiale Φ, Φ' usw. der betreffenden Leiter an ihren äußeren Zuführungsstellen. Im Spezialfalle eines vollkommen sich selbst überlassenen Systems zweier Mikrophasen sind alle X vor und nach der Verschiebung gleich Null, es wird also trotz der sekundären Änderungen der x keine sekundäre Arbeit geleistet, während bei Systemen, in denen von außen angreifende X (z. B. Drucke oder elektrische Spannungen) konstant gehalten werden, wohl eine Arbeit geleistet wird.

Welche Beziehung besteht nun zwischen einem in irgendeiner derartigen Weise bestimmten Gesamtwärmeeffekt $[\mathfrak{L}]_{(x_a, X_b)}$ bei welchem

bei der Verschiebung für die Koordinaten „a" die x und für die anderen Koordinaten „b" die X konstant gehalten werden, und dem Arbeitskoeffizienten [$\mathfrak{K}$] der betreffenden Verschiebung (der natürlich keine sekundären Arbeiten enthalten soll, sondern immer nur die Arbeit bei Konstanthaltung aller x_a und x_b angibt)? Verstehen wir unter [$\mathfrak{K}$] und [$\mathfrak{L}$] die ganzen bei der Verschiebung auftretenden Arbeits- und Wärmeeffekte der genannten Art (Summe aus chemischen und elektrischen Größen), so gilt in Analogie zu den in Kap. 3 für die elektrischen Veränderungen besprochenen Gleichungen ganz allgemein

$$\frac{\partial [\mathfrak{K}]}{\partial T_{(x_a, X_b)}} = -\frac{[\mathfrak{L}]_{(x_a, X_b)}}{T} \tag{49}$$

Wir beweisen diese Gleichung, indem wir von der folgenden bekannteren ausgehen:

$$\frac{\partial [\mathfrak{K}]}{\partial T_{(x_a, x_b)}} = -\frac{[\mathfrak{L}]_{(x_a, x_b)}}{T} \tag{50}$$

Diese letztere Gleichung ist bekanntlich eine einfache Folge des 1. und 2. Hauptsatzes; ihre linke Seite, mit d T und d n multipliziert, stellt die Arbeit eines Kreisprozesses dar, bei dem bei T und T + d T die Arbeit $\mathfrak{K}$ d n und ($\mathfrak{K}$ + d $\mathfrak{K}$) d n geleistet wird, während bei der Erwärmung sowohl n, wie alle x_a und x_b konstant bleiben und somit keine weitere Arbeit geleistet wird. $[\mathfrak{L}]_{(x_a, x_b)}$ dn ist die reversible Wärmetönung Q des isothermen Prozesses, die Gleichung hat also die Form:

$$\mathfrak{d} A_{(d T)} = -\frac{Q}{T} d T,$$

wobei $\mathfrak{d} A_{(d T)}$ die ganze bei dem Kreisprozeß geleistete Arbeit darstellt.

Zu der allgemeineren Form (49) kommt man von hier aus[1]), indem man nacheinander die verschiedenen X_b an Stelle der x_b konstant läßt und jedesmal setzt:

$$\frac{\partial [\mathfrak{K}]}{\partial T_{(x_a, X_b)}} = \frac{\partial [\mathfrak{K}]}{\partial T_{(x_a, x_b)}} + \left(\frac{\partial \mathfrak{K}}{\partial x_b}\right)_{x_a} \cdot \left(\frac{\partial x_b}{\partial T}\right)_{X_b}. \tag{51}$$

Hier hat das zweite Glied die Bedeutung eines zusätzlichen Wärmeeffektes, eben des Effektes, der bei der isothermen Verschiebung der dn durch die sekundäre Änderung von x_b bei konstanten X_b bedingt ist. Man erkennt das an dem geläufigsten Fall, wo x_b ein Volumen (z. B. das von M') darstellt. Der zweite Ausdruck erhält dann nämlich die

---

[1]) Folgt aus der Entwicklung von V nach p und T, indem d V = 0 gesetzt wird.

Form $\frac{\partial [\mathfrak{K}]}{\partial V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, und da wegen der Unabhängigkeit isothermer Arbeiten von der Reihenfolge $\frac{\partial [\mathfrak{K}]}{\partial V} = -\frac{\partial p}{\partial n}$ ist, wird dieser Ausdruck gleich $-\frac{\partial p}{\partial n}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, also bei der Verschiebung dn gleich $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$, wobei dp die sekundär durch die Verschiebung dn bewirkte Druckänderung ist. Nun gilt allgemein[1]) $-\frac{\partial V}{\partial T} dp = \frac{\partial p}{\partial T} dV$, und das ist die Arbeit $\mathfrak{d} A_{(dT)}$ bei einem d T-Kreisprozeß, bei dem nur das Volumen verändert wird, so daß dieser Ausdruck zugleich die negative Volumwärme bei isothermer Volumenänderung dividiert, durch T angibt. Das entsprechende gilt natürlich für jede Koordinate x_b. Es tritt also zu dem Ausdruck $-\frac{[\mathfrak{L}]_{(x_a, x_b)}}{T}$ in Gleichung (50) für jede Variable, für die X_b statt x_b bei der Temperaturänderung konstant gehalten wird, ein entsprechendes Glied hinzu, welches den isothermen Wärmeeffekt infolge der sekundären Veränderung von x_b bei der Verschiebung dn enthält, so daß in der Tat allgemein der Wärmeeffekt $[\mathfrak{L}]_{(x_a,\, x_b)}$ in Gleichung (49) auftreten muß. Auf einem mathematisch einfacheren Wege kommt man zu dieser Folgerung, indem man $[\mathfrak{K}]$ und $[\mathfrak{L}]$ aus passend gewählten thermodynamischen Potentialen $F - \Sigma x_b \cdot X_b$ abgeleitet denkt; (49) wird dann einfach aus der Vertauschbarkeit von Differentialreihenfolgen erschlossen.

Zu der gesuchten Beziehung zwischen $[\mathfrak{L}]$ und $\frac{\partial [\boldsymbol{\mathfrak{K}}]}{\partial T}$ gelangen wir nun von Gleichung (49) aus auf folgende Weise. Wegen $[\mathfrak{K}] = 0$ gilt Gleichung (49) auch in der abgeänderten Form:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{[\mathfrak{K}]}{T}\right) = -\frac{[\mathfrak{L}]}{T^2} \tag{52}$$

(bei konstantem x_a, X_b).

Nun zerlegen wir $\frac{[\mathfrak{K}]}{T}$ nach Kap. 4, § 1:

$$\frac{[\mathfrak{K}]}{T} = \frac{[\boldsymbol{\mathfrak{K}}]}{T} + R\left(\ln p - \frac{5}{2}\ln T - \ln \Gamma\right)$$

Wird nun (52) in dem Sinne verwendet, daß bei der Temperaturänderung

[1]) Der an dem Beweis von (49) nicht interessierte Leser möge bei dem Abschnitt, der Gleichung (52) enthält, fortfahren.



der Druck p in der Gasphase M′ (nicht deren Volumen) konstant gehalten wird, so folgt aus (52)

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{[\mathfrak{K}]}{T}\right)_p = -\frac{[\mathfrak{L}]_p}{T^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{[\mathfrak{K}]}{T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{[\mathfrak{K}]}{T}\right)_p - \frac{5}{2}\frac{R}{T} = -\frac{[\mathfrak{L}]_p}{T^2}$$

oder

$$[\mathfrak{L}]_p = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{[\mathfrak{K}]}{T}\right) + \frac{5}{2}R\cdot T \tag{52}$$

(Gleichung (52) kann als Spezialteil der zu (49) parallelen, ebenfalls ganz allgemein[1]) gültigen Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{[\mathfrak{K}]}{T}\right) = -\frac{[\mathfrak{L}] + [\mathfrak{K}]}{T^2} = -\frac{[\mathfrak{U}]}{T^2} \tag{49a}$$

betrachtet werden, die sich mit denselben Variationsmöglichkeiten der Bedingungen x_a, X_b aus (49) durch Subtraktion von $[\mathfrak{K}]/T$ auf beiden Seiten ergibt. $[\mathfrak{U}]$ bedeutet die aus der chemischen Arbeit $[\mathfrak{K}]$ und der chemischen und äußeren Wärme $[\mathfrak{L}]$ zusammengesetzte partielle Energieänderung des Systems bei der Verschiebung dn unter Konstanthaltung der x_a, X_b; sie unterscheidet sich bekanntlich von der totalen Energieänderung bei dieser partiellen Umsetzung um die Arbeitsbeträge, die von den X_b (speziell einem konstanten Druck) geleistet werden.)

In Gleichung (52) ist $[\mathfrak{K}]$ von p unabhängig, es braucht also die Konstanthaltung von p nicht besonders vorgeschrieben zu werden. Dagegen müssen bei der Differentiation von $[\mathfrak{K}]$ alle diejenigen (elektrischen) Bedingungen konstant gehalten werden, die bei der Bestimmung der elektrischen Verdampfungswärme $\mathfrak{L}_e$ konstant gehalten werden, entsprechend unseren vorangehenden Betrachtungen.

Wird bei der Verdampfung das Volumen der Gasphase statt des Druckes konstant gehalten, so steht, wie man leicht findet, $\frac{3}{2}$ RT statt $\frac{5}{2}$ RT; und daher

$$[\mathfrak{L}]_v = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{[\mathfrak{K}]}{T}\right) + \frac{3}{2}R\,T. \tag{52a}$$

Die Gleichungen (52) und (52a) stellen die vollkommen allgemeine Lösung der am Anfang dieses Kapitels gestellten Aufgabe dar: die quasistatischen Wärmeeffekte aus den Austrittsarbeiten und ihrer

[1]) Also nicht nur, wie (52), für $[\mathfrak{K}] = 0$.

Temperaturabhängigkeit zu berechnen. Sie gelten für einen ganz beliebigen Punkt des Dampfraumes und für ganz beliebige elektrische Bedingungen, unter denen der Temperaturgang von $\mathfrak{K}_e = \varepsilon(\varphi - \Phi)$ und die isotherme elektrische Wärme $\mathfrak{L}_e$ beobachtet werden kann. Betrachtet man speziell einen Punkt in der Grenzfläche G (Potential φ), der durch die äußeren elektrischen Bedingungen nicht merklich beeinflußt wird, und hat man durch Sättigungsstrommessungen festgestellt, daß $[\mathfrak{K}]$ praktisch temperaturunabhängig ist, so wird, bis auf das Glied $\frac{3}{2}$ RT oder $\frac{5}{2}$ RT, das neben $[\mathfrak{K}]$ auch nur eine relativ geringe Rolle spielt,

$$[\mathfrak{L}] \cong [\mathfrak{K}]$$

oder, da bei empirisch temperaturunabhängigem $[\mathfrak{K}]$ wegen der theoretisch anzunehmenden geringen Temperaturabhängigkeit von μ auch $\mathfrak{K}_e$ merklich konstant und also $\mathfrak{L}_e$ klein gegen $[\mathfrak{K}]$ sein muß:

$$\mathfrak{L} \cong [\mathfrak{K}] \tag{53}$$

Das ist die praktisch wichtigste Folgerung aus allen diesen Betrachtungen, die innerhalb der Übereinstimmung von stationär und quasistatischer Austrittswärme stets durch das Experiment bestätigt werden konnte, gleichgültig, ob es sich um reine Metalle oder Oxyde, um reine oder unreine Oberflächen handelte (§ 9 dieses Kap.). Man erkennt auch, daß, wegen der Unabhängigkeit isothermer Wärmeeffekte vom Übergangswege Gleichung (53) auch dann noch gelten muß, wenn unter $[\mathfrak{K}]$ und $\mathfrak{L}$ z.B. die Elektronenaustrittsarbeit und Verdampfungswärme aus einem Stoff verstanden wird, der von einer endlich dicken Schicht anderen Materials bedeckt ist (Kap. 6, § 9 und Kap. 7, § 1).

§ 5. Die Wilsonsche Elektronendampfdruckformel und die Clausius-Clapeyronsche Gleichung des Elektronendampfes.

Es handelt sich hier um das Bemühen, die Verdampfungswärme der Elektronen als eine primär gegebene Größe zum Aufstellen von Elektronendampfdruckformeln zu benutzen. Das große Verdienst H. A. Wilsons, der nach der speziellen kinetischen Theorie Richardsons im Jahre 1903 diesen Versuch zum ersten Male unternahm[1]), besteht darin, daß er auf die thermodynamische Behandlungsweise, welche sich in der Folge als die allgemeinste und zweckmäßigste erwiesen hat, mit Nachdruck hinwies. Doch werden wir jetzt wohl sagen, daß nicht die Wärmeeffekte, sondern die reversiblen mechanischen und elektrischen

[1]) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. 202, 243. 1903.



Arbeiten den direktesten Zugang zu diesen wie anderen chemischen Gleichgewichtsproblemen eröffnen.

Stellt man nach Gleichung (52) $\frac{[\mathfrak{K}]}{T}$ durch Integration über die reversiblen Wärmeeffekte dar

$$\frac{[\mathfrak{K}]}{T} = \text{const} - \int_{T_0}^{T} \frac{\mathfrak{L}_{(p)} + \mathfrak{L}_e}{T^2} \, dT + \frac{5}{2} R \ln T,$$

so erhält man hieraus durch Einsetzen in (14) die Dampfdruckformel

$$p = \text{const} \cdot e^{\int_{T_0}^{T} \frac{\mathfrak{L}_{(p)} + \mathfrak{L}_e}{T^2} dT}. \tag{54}$$

Die Integration muß hierbei nach den Bemerkungen des vorigen Paragraphen bei denjenigen Werten der p vorgenommen werden, bei denen, bei gegebenen x_a, X_b, die Größe $[\mathfrak{K}] = 0$ ist, also Gleichgewicht zwischen dem Festkörper und dem Dampf an der betrachteten Stelle herrscht.

Will man eine Dampfdruckformel haben, in der die in die Bestimmung von p eingehenden Größen (bei idealem Gasverhalten) von p unabhängig sind, so kann man, auf Grund von $[\mathfrak{K}] = \mathfrak{K} + \mathfrak{K}_e = 0$,

$$(\mathfrak{L}_{(p)} + \mathfrak{K}) + (\mathfrak{L}_e + \mathfrak{K}_e) = \mathfrak{W} + \mathfrak{U}_e$$

in (54) einführen, wobei $\mathfrak{W}$ die bekannte Wärmetönung bei konstantem Druck (Änderung der Wärmefunktion $U + pV$) bei dem Verdampfungsprozeß bedeutet, die vom Gasdruck unabhängig und $= \mathfrak{L}_{(p)} + \mathfrak{K}$ ist, während $\mathfrak{U}_e$ die elektrische Energieänderung $\mathfrak{L}_e + \mathfrak{K}_e$ unter den gegebenen Bedingungen (x_a, X_b) bedeutet. Man erhält dann:

$$p = \text{const} \cdot e^{\int_{T_0}^{T} \frac{\mathfrak{W} + \mathfrak{U}_e}{T^2} dT}. \tag{54a}$$

Die Gleichungen (54) und (54a) sind, wenn man $\mathfrak{L}_{(p)}$ und $\mathfrak{L}_e$ oder $\mathfrak{U}_e$ und $\mathfrak{W}$ zu L bzw. W zusammenfaßt, mit der WILSONschen Formel von 1903 identisch. Da jedoch eine direkte Messung der hier benötigten Größe L oder W überhaupt nicht möglich ist, (Unterschied quasistatisch — stationär), hat diese Formel nur insofern Interesse, als man über den Temperaturgang von $\mathfrak{L}_{(p)}$ und $\mathfrak{L}_e$ oder $\mathfrak{W}$ und $\mathfrak{U}_e$ durch Rekursion auf weitere thermodynamische oder sonstige Beziehungen etwas aussagen kann. Von $\mathfrak{L}_{(p)}$ und $\mathfrak{W}$ ist dies auf Grund einer Darstellung ihres Temperaturganges durch die spezifischen Wärmen der festen und gasförmigen Phase in derselben Weise möglich, wie wir es

in Kap. 6, § 1 für die μ ermittelt hatten (durch die spezifische Wärme des Gases tritt dann hier erst das $T^{\frac{5}{2}}$ Glied in der Dampfdruckformel auf). Das Glied $\mathfrak{L}_e$ und dessen Zusammenhang mit der Temperaturveränderlichkeit der Doppelschicht, sowie der damit zusammenhängende Temperaturgang von $\mathfrak{U}_.$ ist jedoch Wilson und allen anderen Autoren (wie auch den Verfassern) bis jetzt entgangen und so hat diese Darstellung dazu geführt, daß von den meisten Forschern die Rolle einer Temperaturabhängigkeit des Potentialsprunges ($\varphi - \Phi$) in der Elektronendampfdruckformel bis vor kurzem ignoriert oder geleugnet wurde.

Wir sind jetzt vorbereitet, die Rolle der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung, mit deren Hilfe Formel (53) auf direktem Wege ohne Zurückgreifen auf die Austrittsarbeit $[\mathfrak{K}]$ abgeleitet werden kann, in aller Kürze und Vollständigkeit für unsere Probleme zu behandeln. Diese Gleichung wird gewöhnlich durch Kreisprozeßbetrachtungen bei zwei um d T verschiedenen Temperaturen abgeleitet, wobei davon Gebrauch gemacht wird, daß weder bei der Temperatur T noch bei T + d T ein äußerer Arbeitsaufwand nötig ist, um die dn Mol neutraler Atome oder, wie hier, Elektronen zu verdampfen. Man kann sich die Kreisprozeßbetrachtung ersparen, wenn man direkt von der Beziehung $[\mathfrak{K}] = 0$ und $[\mathfrak{K}] + d[\mathfrak{K}] = 0$, also

$$d[\mathfrak{K}] = 0 \tag{55}$$

ausgeht und für die Änderungen von $[\mathfrak{K}]$ mit T und p die bekannten Differentialbeziehungen benutzt. Untersucht man Veränderungen, bei denen alle äußeren Variablen bis auf p und T stets gewissen durch x_a, X_b gekennzeichneten Bedingungen unterworfen sind (Kap. 6, § 4), so läßt sich Gleichung (55) in der Form schreiben:

$$\frac{\partial[\mathfrak{K}]}{\partial p} dp + \frac{\partial[\mathfrak{K}]}{\partial T} dT = 0 \tag{55a}$$

worin außer den T bzw. p jene anderen Bedingungen x_a, X_b bei der Differentiation gewahrt zu denken sind. Gleichung (55a) stellt die Bedingung dar, die zwischen dp und dT bei Veränderung der Temperatur unter den genannten übrigen Bedingungen erfüllt sein muß. Nun ist $\mathfrak{K}_e$ nicht von dem Druck p der Dampfphase abhängig und

$$\frac{\partial \mathfrak{K}}{\partial p} = \frac{\partial \mu^{(g)}}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial n}$$

(Kap. 3, § 3), also für ideale Gase gleich R T/p. Mithin wird:

$$R T \frac{d \ln p}{d T} = \frac{\partial[\mathfrak{K}]}{\partial T}$$

Jetzt ist die weitere Verfolgung in zwei verschiedenen Arten möglich, je nach dem, ob man $[\mathfrak{K}]$ in einen chemischen und elektrischen Teil zerlegt oder nicht. Wir erhalten parallel die beiden Formeln:

$$-\mathrm{R\,T}\frac{d\ln p}{d\,\mathrm{T}} = \frac{\partial \mathfrak{K}}{\partial \mathrm{T}} + \frac{\partial \mathfrak{K}_e}{\partial \mathrm{T}}$$

$$-\mathrm{R\,T}\frac{d\ln p}{d\,\mathrm{T}} = -\frac{\mathfrak{L}_{(p)}}{\mathrm{T}} + \frac{\partial \mathfrak{K}_e}{\partial \mathrm{T}}$$

$$\frac{d\ln p}{d\,\mathrm{T}} = \frac{\mathfrak{L}_{(p)}}{\mathrm{R\,T^2}} - \frac{1}{\mathrm{R\,T}}\frac{\partial \mathfrak{K}_e}{\partial \mathrm{T}}$$

$$\frac{d\ln p}{d\,\mathrm{T}} = \frac{\mathfrak{L}_{(p)}}{\mathrm{R T^2}} + \frac{\mathsf{F}}{\mathrm{R\,T}}\,\frac{\partial(\varphi - \Phi)}{\partial \mathrm{T}}. \quad (56\mathrm{a})$$

$$-\mathrm{R\,T}\frac{d\ln p}{d\,\mathrm{T}} = \frac{\partial[\mathfrak{K}]}{\partial \mathrm{T}_{(p)}} = -\frac{[\mathfrak{L}]_{(p)}}{\mathrm{T}}$$

$$\frac{d\ln p}{d\,\mathrm{T}} = \frac{[\mathfrak{L}]_{(p)}}{\mathrm{R\,T^2}}. \quad (56\mathrm{b})$$

Gleichung (56a) entspricht der Form der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung, die H. A. WILSON in einer 21 Jahre nach seiner ersten Arbeit erschienenen Untersuchung angegeben hat[1]); unter der dort für unser $\mathfrak{L}_{(p)}$ eingeführte Größe L ist also die rein chemische Verdampfungswärme bei konstantem Druck zu verstehen. Gleichung (56b) dagegen ist die alte Form der Wilsonschen Ausgangsgleichung; auch sie ist richtig, wenn man unter der darin auftretenden Wärme die Größe $[\mathfrak{L}]_{(p)}$ versteht, die außer $\mathfrak{L}_{(p)}$ noch die elektrische Wärme $\mathfrak{L}_e$ enthält[2]).

Gleichung (56b) ist, wie man sieht, auch mit der differenzierten Gleichung (54a) identisch. Die zu (54b) gehörige Differentialgleichung erhält man direkt auf einem entsprechenden Wege wie (56a), indem man statt (55) $d\left(\frac{[\mathfrak{K}]}{\mathrm{T}}\right) = 0$ setzt und für $\frac{\partial}{\partial \mathrm{T}}\left(\frac{[\mathfrak{K}]}{\mathrm{T}}\right)$ die Beziehung (49a) Kap. 6, § 4 einsetzt.

Einige Bemerkungen müssen noch gemacht werden über die Frage, wie die Lage und die **Abgrenzung** der festen Mikrophase M und der Dampfmikrophase M′ am besten zu wählen ist. Es wird in der neueren Literatur manchmal geltend gemacht, daß bei der quasistatischen Ver-

---

1) H. A. WILSON, Phys. Rev. **24**, 38—48. 1924.

2) Bei dieser Auffassung der Wärmeeffekte und Energieänderungen erweist sich auch die Darstellung von W. SCHOTTKY, in der die VON LAUEsche-Formel (jetzt $[\mathfrak{K}]$-Formel) für den Elektronendampfdruck auf die CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung zurückgeführt wurde (Phys. ZS. **20**, S. 49—51, 1919), entgegen einer späteren einschränkenden Bemerkung d. Verf. (ZS. f. Phys. **34**, S. 664. 1925) als allgemein gerechtfertigt. In der dort erwähnten Arbeit von 1915 ist der Unterschied zwischen elektrischer Arbeit und elektrischer Gesamtenergieänderung richtig erkannt, aber noch nicht als ein Wärmeglied $\mathfrak{L}_e$ gedeutet worden.

dampfung von Elektronen eine Elektronenverarmung des Glühkörpers nicht in irgendeinem Gebiet des Metallinnern, sondern ausschließlich an der Oberfläche stattfindet. Infolgedessen wird in Betrachtungen, die sich an das Schema der μ-Thermodynamik anschließen, das Element M in die Oberfläche des Glühkörpers verlegt[1]), oder es wird bei Prozessen, die zu der WILSONschen oder CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung führen, die Verteilung der dn Mol Elektronen über die gesamte Festkörper- und Dampfphase angenommen, so als ob nur an der Grenzfläche zwischen Festkörper und Dampf eine für Elektronen undurchlässige Wand vorhanden wäre und im übrigen vollkommene Bewegungsfreiheit für die dn Elektronen herrscht (Makrophasenmethode[2])). Auch dann werden natürlich die Oberflächenelemente des Festkörpers die vorwiegend oder ausschließlich von der Verarmung betroffenen Teile sein. Alle diese Methoden müssen, soweit sie zu direkt verwertbaren Ergebnissen führen, dasselbe liefern wie die μ- oder $\mathfrak{K}$-Thermodynamik des Überganges $M \rightarrow M'$ der von uns betrachteten Art. Die Makrophasenmethode von BRIDGMAN, die wir in einer für den Elektronendampf vollständig durchgeführten Form aus den ursprünglichen Betrachtungen M. v. LAUEs über die in Potentialverlauf und Konzentration variierende Elektronenwolke kennen[3]), hat jedoch den Nachteil, daß die bequeme Trennung in chemische Eigenschaften einer homogenen (Mikro-)Phase und äußere elektrische Wirkungen hier nicht mehr möglich ist; man hat mit inhomogenen Phasen zu operieren, die durch elektrische Ladungsverteilungen in ihren Eigenschaften beeinflußt sind, und man hat sich der Eigenschaften dieser inhomogenen Mikrophasen erst wieder durch neue Untersuchungen, die doch wieder auf die Anwendung der Mikrophasen-Gleichgewichtsbedingungen hinauslaufen, zu versichern. Was andererseits die in Wirklichkeit bevorzugte Rolle der Metalloberfläche bei der quasistatischen Verdampfung betrifft, so liegt hier die Sache so, daß man, sofern man überhaupt für die Oberfläche ein chemisches Potential μ' ihrer Elektronen und einen bestimmten Wert φ' (zwischen Φ und dem äußeren φ liegend) definieren kann, im Gleichgewicht

[1]) N. v. RASCHEWSKI, ZS. f. Phys. **36**, 628. 1926.

[2]) P. W. BRIDGMAN. The Universal Constant of thermionic Emission, Phys. Rev. **27**, 173—180. 1926. BRIDGMANS Berechnungen sind formal vollkommen richtig, wenn man die elektrischen Wärmeeffekte in seine Größen η, $C_{p,\varrho}$, $C_{p\,m}$ usw. einbegreift. Diskutiert man jedoch die Ergebnisse, wie dieser Verf. es tut, nur mit Rücksicht auf chemische Bindungen und Entropiewerte der Elektronen, so läuft die ganze Betrachtung auf eine Unterschlagung des $(\varphi - \Phi)$ Gliedes in der Elektronendampfdruckformel hinaus.

[3]) M. v. LAUE, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **15**, 205—256. 1918.

zwischen Metallinnern und Oberfläche die Beziehung gelten lassen muß:

$$\mu - \mathsf{F}\Phi = \mu' - \mathsf{F}\Phi'$$

Es ist also gleichgültig, ob man das $\mu - \mathsf{F}\varphi$ des Elektronendampfes der einen oder anderen dieser Größen gleichsetzt. Nur ist die Untersuchung des Oberflächen-μ wegen der komplizierten Übergangsverhältnisse in der Oberfläche und der Unkenntnis der (in die Berechnung von μ' eingehenden) natürlichen Elektronenkonzentration in der Oberfläche von vornherein so gut wie aussichtslos, während bei der Betrachtung einer inneren Mikrophase wenigstens für μ relativ einfache Normalverhältnisse angenommen werden können und nur in den Potentialsprung $(\varphi - \Phi)$ die komplizierten Oberflächenverhältnisse eingehen. Deshalb möchten wir die von Bridgman und Raschewski in die Literatur eingeführten chemischen Eigenschaften der Oberfläche (Oberflächenwärme, Oberflächenentropie, Schwingungszahlen der Atome in der Oberfläche usw.) nicht für die geeignetsten Ausgangsgrößen halten.

§ 6. Veränderung des Elektronendampfdruckes beim Schmelzen.

Als ein Spezialfall des Problems der Temperaturabhängigkeit der Elektronenemission oder der Austrittsarbeit $[\mathfrak{K}]$ kann die Frage betrachtet werden, wie sich die thermisch bedingten Veränderungen, die beim Schmelzen oder einer allotropen Umwandlung des Glühkörpers auftreten, in $[\mathfrak{K}]$ bemerkbar machen. Werden die erheblichen Änderungen, die beim Schmelzen in den inneren Eigenschaften der Körper (also auch in den μ der Elektronen) und wahrscheinlich auch in der Ladungsverteilung der Doppelschicht $(\varphi - \Phi)$ auftreten, zu erheblichen Änderungen von $[\mathfrak{K}]$ Anlaß geben oder nicht?

Es seien in einer Versuchsanordnung zwei glühende Phasen 1 und 2 desselben Körpers z. B. festes und geschmolzenes Kupfer nebeneinander vorhanden. Bilden wir die Differenz $[\mathfrak{K}_2] - [\mathfrak{K}_1]$ der Austrittsarbeiten aus der geschmolzenen und festen Phase (relativ zu zwei Grenzflächen G_1 und G_2 in etwa 10^{-4} cm Abstand von den Oberflächen der beiden Glühkörper), so fallen die $\mu_i^{(g)}$ — Glieder heraus und es wird:

$$[\mathfrak{K}_2] - [\mathfrak{K}_1] = -\left[\{\mu_2 + \mathsf{F}(\varphi_2 - \Phi_2)\} - \{\mu_1 + \mathsf{F}(\varphi_1 - \Phi_1)\}\right].$$

Da zwischen den Phasen 1 und 2 Elektronengleichgewicht herrscht, also $\mu_2 - \mathsf{F}\Phi_2 = \mu_1 - \mathsf{F}\Phi_1$ sein muß, wird

$$[\mathfrak{K}]_2 - [\mathfrak{K}_1] = -\mathrm{F}(\varphi_2 - \varphi_1).$$



Es läuft also die Frage offenbar darauf hinaus, ob und in welchem Betrage im Umwandlungsgleichgewicht zwischen den äußeren Oberflächen zweier koexistenter Phasen eine Potentialdifferenz (die wir später als Voltaspannung bezeichnen werden, Kap. 7) herrschen kann. Die weiter unten zu schildernden Versuche scheinen durchaus für die Existenz verschiedener [𝔎]-Werte und demnach für die Existenz eines Potentialunterschiedes $(\varphi_2 - \varphi_1)$ (in der Größenordnung von $\frac{1}{10}$ Volt) zu sprechen. Andererseits ist von M. v. LAUE[1]) ein thermodynamischer Beweis erbracht worden, daß $(\varphi_2 - \varphi_1) = 0$ sein muß.

Um die Sachlage zu klären, ist es also wohl nötig, diesen Beweis kurz zu diskutieren.

Er beruht auf dem Versuch des Nachweises, daß, wenn $(\varphi_2 - \varphi_1)$, das wir hier mit v. LAUE mit P bezeichnen wollen, von Null verschieden wäre, ein isothermer Kreisprozeß durchgeführt werden könnte, bei dem eine mit diesem Potentialunterschied zusammenhängende elektrische Arbeit gewonnen werden würde, was mit der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art im Widerspruch wäre, d. h. einer Maschine, mit der man immer von neuem Arbeit (auf Kosten von isotherm der Umgebung entzogener Wärme) gewinnen könnte.

Man kann den Beweis folgendermaßen führen. Man denkt sich eine flüssige Kugel der betreffenden Substanz, in großer Entfernung hohlkugelförmig umgeben von derselben (ebenfalls flüssigen) Substanz, die der Einfachheit halber ohne äußere Begrenzung, also bis ins Unendliche erstreckt angenommen werde. Kugel und Hohlkörper seien auf derselben Temperatur, und zwar auf der Schmelztemperatur der Substanz. Ferner möge Elektronengleichgewicht herrschen, wobei wegen der Gleichheit der μ auch $\Phi_1 = \Phi_2$ und wegen der gleichen Beschaffenheit der Oberflächen $\varphi_1 - \Phi_1 = \varphi_2 - \Phi_2$ also $\varphi_2 = \varphi_1$ ist. Nun werde der Ladungsübergang von der Kugel zum Hohlkörper gesperrt und folgender Kreisprozeß durchgeführt: I. Man läßt die flüssige Kugel bei der Schmelztemperatur T_0 isotherm erstarren. II. Wenn sich jetzt ein Unterschied der Größen $\mu - \mathsf{F} \cdot \Phi$ in beiden Phasen ausgebildet hat, kann man diesen Unterschied als elektromotorische Kraft in der wieder hergestellten leitenden Verbindung zwischen Kugel und Hohlkugel wirken lassen und damit, wenn die EMK von einer passenden Gegen-EMK kompensiert wird, eine äußere elektrische Arbeit leisten. Indem ein Strom reversibel durch diese Vorrichtung

[1]) M. v. LAUE, Berl. Ber. 1923, S. 334; Marx. Handb. d. Radiologie Bd. VI, S. 438, 1925.



hindurchgeht, lädt sich also die innere Kugel gegen die äußere auf; die Differenz $(\Phi_2 - \Phi_1)$ ändert sich, bis schließlich der Unterschied der Größen $(\mu - \mathsf{F}\Phi)$ in beiden Phasen verschwunden ist. Die Gesamtänderung von $(\Phi_2 - \Phi_1)$ während dieses Prozesses ist, da die Potentialsprünge $(\varphi_2 - \Phi_2)$ und $(\varphi_1 - \Phi_1)$ sich bei der Elektronenzufuhr nicht merklich ändern werden, gleich der im Endzustand auftretenden Potentialdifferenz $P = \varphi_2 - \varphi_1$ zwischen den äußeren Oberflächen. (Die Raumladungen im Hohlraum seien bei der betrachteten Temperatur zu vernachlässigen.) Die durch das Erstarren der Kugel bedingte anfängliche Differenz der $\mu - \mathsf{F}\Phi$ ist also auch gleich P. Die hindurch gegangene Ladung de ist in jedem Moment gleich $C \cdot d\,(\Phi_2 - \Phi_1)$, worin C die Kapazität der inneren gegen die äußere Kugel bedeutet. Also ist die im ganzen an der äußeren EMK geleistete Arbeit:

$$A = \int_0^P (\Phi_2 - \Phi_1) \cdot d\,(\Phi_2 - \Phi_1) \cdot C = \frac{P^2}{2} \cdot C.$$

III. Die elektromotorische Gegenkraft (die während des Prozesses II, um dauernd Gleichgewicht zu erhalten, allmählich auf 0 absinken mußte) wird aus der Zuleitung entfernt und die innere Kugel in elektrischem Kontakt mit der äußeren isotherm ohne Arbeitsleistung (!) wieder geschmolzen. Hierbei fließt, da schließlich $\varphi_2 - \varphi_1$ wieder gleich Null sein muß, die übergegangene Ladung unter ständiger Aufrechterhaltung des Elektronengleichgewichts, also ohne äußere Arbeitsleistung zurück. Schließlich wird die Zuleitung wieder entfernt, der Anfangszustand ist hergestellt die Arbeit $\frac{P^2}{2} \cdot C$ ist gewonnen. Da jedoch nach dem II. Hauptsatz die isotherm zu gewinnende Arbeit Null sein muß, muß auch $P = 0$ sein.

Der wunde Punkt in diesem Beweise liegt nach unserer Ansicht in der Annahme, daß der Schmelzprozeß III isotherm bei derselben Temperatur wie der Gefrierprozeß I stattfinden kann, ohne daß die Arbeit $\frac{P^2}{2} \cdot C$ dabei wieder dem System zugeführt wird. Es scheint uns, daß man bei sauberer Führung dieses Prozesses III ohne weiteres einsehen kann, daß, wenn keine Temperaturänderung stattfindet, wieder genau die Arbeit $\frac{P^2}{2} \cdot C$ geleistet werden muß, die bei dem Prozeß II gewonnen wurde. Man denke sich nämlich den Prozeß III einmal in der Weise III′ durchgeführt, daß das Schmelzen der festen Kugel nicht unter Beibehaltung der ursprünglichen Trennung der Massen, sondern in der

Weise vor sich geht, daß aus der festen Kugel die zu schmelzenden Bestandteile isotherm und reversibel in die Masse der flüssigen Hohlkugel übergeführt werden. Wenn man dabei von der normalen Oberflächenspannung absieht (die bei dem ganzen Problem noch getrennt berücksichtigt werden müßte, aber als additiver Beitrag bei unseren Betrachtungen zu unterschlagen ist), so ist dieser Prozeß thermodynamisch vollkommen äquivalent dem Schmelzprozeß innerhalb der Kugel. Führen wir ihn nun in der Weise durch, daß wir, entsprechend der geschmolzenen und entfernten Masse, den Radius der inneren Kugel bis auf 0 zusammenschrumpfen lassen, während dabei das Elektronengleichgewicht (entsprechend wie bei dem LAUEschen Prozeß III) durch eine leitende Verbindung zwischen fester Kugel und flüssiger Hohlkugel dauernd aufrechterhalten wird (konstantes P), so läßt sich direkt einsehen, daß dem Vorhandensein der Potentialdifferenz eine Änderung des chemischen Potentials $\mu^{\times}$ der neutralen Teilchen entspricht, so daß die Arbeit $\mu_2^{\times} - \mu_1^{\times}$, die beim Schmelzprozeß III zu leisten ist, nicht wie bei dem umgekehrten Prozeß I, gleich Null ist, sondern ein von P abhängiges Glied enthält.

Untersuchen wir bei gegebenem Radius r der festen Kugel die Änderung ΔF der freien Energie (chemischer-elektrischer Art) des Gesamtsystems durch die Änderung der äußeren Potentialdifferenz zwischen Hohlkugel und Festkugel von Null auf P, so ist, wie wir gefunden hatten, $\Delta F = -\frac{P^2}{2} \cdot C$. Die freie Energie hat also in der Tat durch Abgabe von elektrischer Arbeit nach außen abgenommen. Die Arbeit $\frac{\partial F}{\partial n^{\times}} d n^{\times}$, die mit dem Übergang von $d n^{\times}$ Teilchen aus der festen Kugel in die flüssige Hohlkugel verbunden ist, unterscheidet sich also um den Betrag $-\frac{\partial}{\partial n^{\times}}\left(\frac{P^2}{2} \cdot C\right) \cdot d n^{\times}$ von dem entsprechenden Betrage beim Prozeß I. Da hier die Arbeit gleich Null war, hat sie im Prozeß III′ wegen der Abnahme von C mit der Überführung $d n^{\times}$, einen positiven Wert. Durch Integration über die gesamte in der Festkugel enthaltene Teilchenmenge findet man bei dem Prozeß III′ in der Tat die Arbeit $\frac{P^2}{2} \cdot C$ als Aufwand wieder, die man bei dem Prozeß II als Gewinn zurückgelegt hatte. Es besteht also bei dem Kreisprozeß (I, II, III′) kein Widerspruch gegen den 2. Hauptsatz, wenn man P von Null verschieden annimmt. Daß dasselbe für den LAUEschen Prozeß (I, II, III) gilt, folgt dann ohne weiteres, da III′ ja nur eine übersichtliche Spezialform von III ist.

Zuzugeben ist, daß die Änderung der Überführungsarbeit $\frac{\partial F}{\partial n^{\times}}$ der neutralen Teilchen durch die zwischen den beiden Kugeln herrschende Potentialdifferenz P ein auf den ersten Blick etwas unerwarteter Effekt ist. Es handelt sich offenbar um einen analogen Effekt wie die Dampfdruckänderung von Tropfen bei Änderung ihrer Oberflächenspannung, doch ist es nicht einfach der Einfluß der elektrischen Ladung der inneren Kugel auf deren Oberflächenspannung, sondern dieser Effekt, der natürlich auch vorhanden ist, wird durch einen doppelt so großen[1]) chemischen Effekt überkompensiert und in seinem Vorzeichen umgekehrt. Daß aber die Deutung dieses Effektes mit der Frage nach der Existenz von P nichts zu tun hat, ergibt sich ohne weiteres, wenn man Zustände in die Betrachtung hineinnimmt, bei denen zwischen Innen- und Außenkugel kein Elektronengleichgewicht herrscht. Überführt man dann, unter irgendeiner Arbeitsleistung, eine endliche Menge Elektronen reversibel von der Außen- nach der Innenkugel, so wird dadurch nach dem 2. Hauptsatz notwendig die Arbeit, die zum Überführen von d n Mol neutraler Teilchen aus der Innen- in die Außenkugel notwendig ist, entsprechend dem veränderten Einfluß einer Kapazitätsänderung des Systems auf die freie Energie geändert werden. Das ist aber gerade der Effekt, den wir für den Prozeß III′ brauchen.

Es bietet natürlich keine prinzipielle Schwierigkeit, den Prozeß III′, anstatt isotherm unter Arbeitsaufwand, bei variabler Temperatur des Gesamtsystems und ohne Arbeitsleistung durchzuführen. Man findet dann, daß die Arbeit $\frac{P^2}{2} \cdot C$ des Prozesses II auf Grund der Wärmesenkung durch eine Summe von CARNOTschen Kreisprozessen geliefert wird. Der Einwand v. LAUES, daß die Änderung der Gleichgewichtstemperatur durch Änderung der Oberflächenladung bei genügend großem Radius der Innenkugel gegenüber der Energie $\frac{P^2}{2} \cdot C$ verschwindet, ist deshalb nicht stichhaltig, weil es bei dem Arbeitsgewinn nicht isothermer Kreisprozesse nicht auf den Temperaturunterschied ΔT

[1]) Es kann hier eingeflochten werden, daß die Änderung der Feldenergie zwischen innerer und äußerer Kugel durch Etablierung von P ebenfalls den Wert $\frac{P^2}{2}$ C besitzt, während die chemische Affinität $\mu_2 - \mu_1$ an der Ladung $e = P \cdot C$ der Kugel die Arbeit $P^2 \cdot C$ geleistet hat. Die freie Energie hat also im ganzen um $P^2 \cdot C$ abgenommen und um die Feldenergie $\frac{P^2}{2} \cdot C$ zugenommen, so daß $\frac{P^2}{2} \cdot C$ als äußere Arbeit verfügbar bleibt.

allein, sondern auf das Produkt $\frac{Q \cdot \Delta T}{T}$ ankommt, wo Q die umgesetzte Wärme ist. Diese ist der Masse der Innenkugel proportional, mithin der dritten Potenz r^3 ihres Radius; Δ T ist, wie v. LAUE zeigt, für unendlich großen Radius der äußeren Hohlkugel proportional zu r^2; mithin ist der Arbeitsgewinn proportional zu $\frac{1}{r}$ oder proportional zu C, wie es sein muß.

Wir wenden uns nunmehr zur Besprechung der experimentellen Untersuchungen über die Emissionsänderung beim Schmelzpunkt.

§ 7. Experimentaluntersuchungen über die Emissionsänderung beim Schmelzpunkt.

Diese Untersuchungen, die große experimentelle Hilfsmittel erfordern, wurden erst in den letzten Jahren hauptsächlich von GOETZ in Angriff genommen. Bei seinen ersten Versuchen benutzte GOETZ[1]) einen Hochvakuum-Kohlerohrofen und beobachtete die Elektronenemission und Leitfähigkeit von Mangan, Elektrolyteisen und Elektrolytkupfer in der Umgebung der Schmelz- und Umwandlungspunkte. Bei der graphischen Darstellung der Meßwerte [$(\log i - \frac{1}{2} \log T)$ über $1/T$] ergaben sich dabei ebenso wie bei den bereits besprochenen reinen Metallen gerade Linien, die an den Umwandlungs- bzw. Schmelzpunkten Richtungsänderungen mit scharfen Knickpunkten aufwiesen. Sprunghafte Emissionsänderungen in den Schmelzpunkten konnten nicht beobachtet werden. Kupfer zeigte im flüssigen Aggregatzustand ungefähr die doppelte Austrittsarbeit wie im festen Zustand. Diese Messungen schienen jedoch noch in ziemlich weitgehendem Maße durch die Eigenemission des Kohlerohrofens gefälscht zu sein.

Eine weitere Untersuchung stammt von WEHNELT und SEILIGER[2]). Von diesen wurde sowohl die negative wie positive Emission des Cu und Ag unterhalb und oberhalb des Schmelzpunktes untersucht, indem die betreffenden Metallproben in einem Quarzschiffchen in ein Bergkristallrohr gebracht wurden, das von außen durch einen elektrischen Ofen bis auf ca. 1300^0 C erhitzt werden konnte. Als Anode diente bei den Messungen ein Eisenblech, das dicht oberhalb des Metallspiegels angebracht war. Die Temperatur wurde mit einem zwischen Anode und Kathode liegendem Thermoelement gemessen. Alle Durchführungen

[1]) A. GOETZ, Phys. ZS. **24**, 377. 1923 und **26**, 206. 1925.
[2]) A. WEHNELT und S. SEILIGER, ZS. f. Phys. **38**, 443. 1926.



durch die Wände des Bergkristallrohres waren mit weißem Siegellack eingekittet, gegen die Strahlung des Ofens sorgfältig abgeschirmt und mit Wasser gekühlt. Die Verfasser konnten bei beiden Metallen im Schmelzpunkt eine sprunghafte Änderung sowohl der negativen wie positiven Emission im Sinne einer Verkleinerung der Austrittsarbeiten feststellen. Bei graphischer Auswertung der Messungen mit Hilfe der alten RICHARDSONschen Gleichung ($i = A \sqrt{T} e^{-B/T}$) ergaben

Tabelle 8.

Die Emissionskonstanten $\left(i = A \sqrt{T} e^{-\frac{F \cdot \psi}{R T}}\right)$ des Cu und Ag für den festen und flüssigen Aggregatzustand (nach WEHNELT und SEILIGER).

Material		negative Emission		positive Emission	
		ψ^- Volt	A^-	ψ^+ Volt	A^+
Cu	fest	3,85	$5{,}79 \times 10^{24}$	3,52	$1{,}08 \times 10^{23}$
	flüssig	3,71	$3{,}1 \times 10^{24}$	2,49	$7{,}0 \times 10^{21}$
Ag	fest	3,09	$2{,}14 \times 10^{22}$	1,98	$2{,}44 \times 10^{22}$
	flüssig	2,9	$1{,}11 \times 10^{22}$	1,46	$2{,}18 \times 10^{19}$

sich die in Tabelle 8 zusammengestellten Werte der Austrittsarbeit und der Konstanten A. Auch diese Ergebnisse scheinen jedoch noch durch gewisse Fehlerquellen verfälscht zu sein. Vermutlich wurde der gemessene Ionenstrom nicht durch die Ionen des betreffenden Metalles gebildet, sondern durch Ionen von Verunreinigungen (Na, K usw.), die von den Wänden des Quarzgefäßes zu der Glühoberfläche gelangten bzw. in der geringen erforderlichen Menge schon im Metall enthalten waren. Da diese Fremdatome im Schmelzfluß leichter an die Oberfläche diffundieren können, ließe sich dadurch auch die scheinbare Verringerung beider Austrittsarbeiten im Schmelzpunkt erklären. Denn im Gegensatz zu diesen Versuchsergebnissen müßte nach den früheren thermodynamischen Überlegungen mit einer Änderung von ψ^- stets eine entgegengesetzte Änderung von ψ^+ verbunden sein. Außerdem ist auch die Größe der Austrittsarbeiten (sowohl ψ^- wie ψ^+) geringer als Untersuchungen von anderer Seite bisher ergeben haben, so daß auch daraus auf eine Mitwirkung von Fremdatomen gefolgert werden kann.

Die neuesten Untersuchungen, bei denen Fehlerquellen anscheinend weitgehend vermieden worden sind, stammen ebenfalls von GOETZ[1]).

[1]) A. GOETZ, ZS. f. Phys. 42, 329. 1927 und 43, 531. 1927.

Bezüglich des außerordentlich schwierigen Aufbaues der dazu benutzten Anordnung sowie der sehr gut durchgearbeiteten Meßmethoden muß auf die Orginalarbeit verwiesen werden. Es seien hier nur kurz die wesentlichsten Teile der Apparatur beschrieben. Das Vakuumgefäß bestand in seinem Hauptteil aus einem wassergekühlten Stahlrohr, das auf beiden Seiten Hohlschliffe besaß. In diese paßten zwei Glaskuppeln, von denen die obere eine Durchschmelzung für die Anodenzuleitung und die 40 mm weite Saugleitung zur Hochvakuumpumpe besaß. Die untere Glaskuppel besaß vier Durchschmelzungen, und zwar je zwei für die Heizstromzuführung und ein Thermoelement. Außerdem trug sie eine Halterung für den im Hochvakuum liegenden Schmelzofen. Beide Schliffe waren völlig fettfrei und mit Quecksilberdichtungen versehen. Der Schmelzofen selbst war ein zylindrischer Tiegel, meist aus geschmolzenem Magnesiumoxyd bestehend, in dessen Wände in gutem thermischen Kontakt mit dem Ofenmaterial eine Heizspirale aus W oder Mb eingebettet war. Zur Heizung diente niederfrequenter Wechselstrom, so daß eine Kombination von Heizung durch Wärmeleitung von der Heizspirale aus und Induktionsheizung durch Wirbelströme im Schmelzgut entstand. Die Anode tauchte bis zur Hälfte in das Innere dieses Tiegels herein. Sie bestand aus zwei sorgfältig gegeneinander isolierten Teilen, von denen der äußere, der wassergekühlt war und den inneren zylindrisch umgab, dazu diente, die beträchtlich große Emission des Ofenmaterials aufzufangen. Die innere Elektrode, die als eigentliche Meßanode diente, stand dem Untersuchungsmaterial auf ca. 1 mm gegenüber und konnte daher nur von Elektronen getroffen werden, die vom Untersuchungsmaterial selbst emittiert wurden. Da der Abstand zwischen den beiden Anodenteilen sehr klein war, konnte der Feldverlauf zwischen dem Untersuchungsmaterial und den Anoden als homogen angesehen werden, so daß als emittierende Oberfläche des Untersuchungsmaterials direkt die Fläche der inneren Anode angesetzt werden konnte.

Die Temperaturbestimmung erfolgte mit einem Thermoelement aus Platin-Platinrhodium, das durch ein Röhrchen aus hochfeuerfestem Material geschützt dicht unter der Oberfläche des Schmelzgutes angebracht war und eine Temperaturbestimmung bis auf 1^0 genau ermöglichte. Die kalte Lötstelle des Thermoelementes lag in unmittelbarer Nähe des Ofens selbst im Hochvakuum und wurde durch einen starken Kühlwasserstrom, der die aus je zwei ineinandergesteckten Stahlrohren bestehenden Zuleitungen durchfloß, auf konstanter Temperatur gehalten.

Um die Temperaturabhängigkeit der Emission vor allem in den Schmelzpunkten recht genau festzustellen, wurde die Ofentemperatur

durch besonders konstruierte, maschinell angetriebene Regulierwiderstände langsam und stetig geändert und durch eine Kombination von zwei Spiegelgalvanometern der Emissionsstrom als Funktion der Temperatur photographisch registriert. Ebenso konnten noch Heizstrom, Temperatur und Gasdruck im Rezipienten als Funktion der Zeit registriert werden.

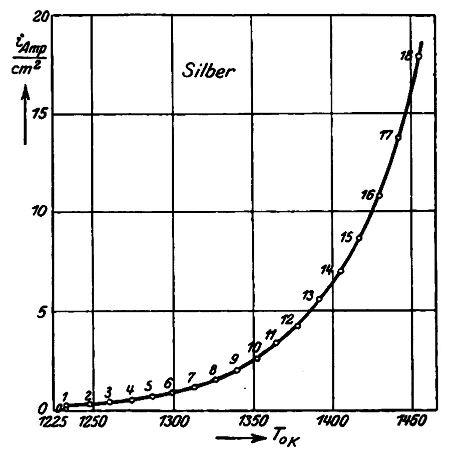


Fig. 10. Elektronenemission des Silbers in der Umgebung der Schmelzpunktes (T=1233° K) nach GOETZ. Ordinate in 10^{-8} Amp/cm².

Veröffentlicht wurden bisher die Ergebnisse der Untersuchungen mit Silber, Gold und Kupfer. In Fig. 10, 11 und 12 sind die beobachteten Stromtemperaturdiagramme und in Tabelle 9, 10 und 11 in den beiden ersten Spalten die entsprechenden Zahlenwerte wiedergegeben. Bei Silber, dessen Schmelzpunkt verhältnismäßig tief (~ 960° C) liegt, konnte mit den zur Verfügung stehenden Galvanometern der Emissionsstrom erst vom Schmelzpunkt an gemessen werden, so daß für den festen Aggregatzustand nur ein Meßwert zur Verfügung steht. Es genügt jedoch dieser eine Meßwert, um zu zeigen, daß bei Silber der Emissionsstrom im Schmelzpunkt sprunghaft zunimmt. Von den drei Metallen besitzt Silber die größte Verdampfungsgeschwindigkeit, die sich schon unterhalb des Schmelzpunktes stark bemerkbar macht. Gold und Kupfer besitzen beide einen um ca. 100° höher liegenden Schmelzpunkt, so daß auch für den festen Aggregatzustand die Ströme bei mehreren Temperaturen gemessen werden konnten. Gold besitzt außerdem

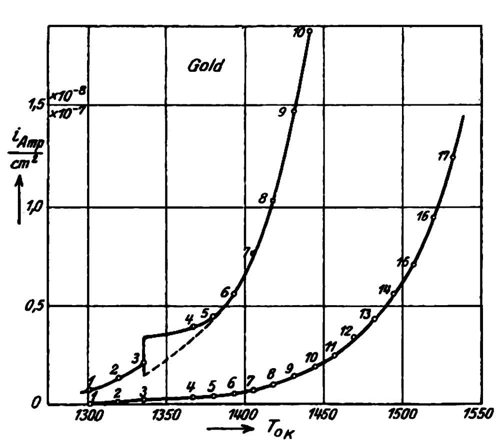


Fig. 11. Elektronenemission des Goldes in der Umgebung des Schmelzpunktes (T=1336° K) nach GOETZ).

eine verhältnismäßig geringe Verdampfungsgeschwindigkeit. Im Schmelzpunkt des Goldes zeigten sich oftmals Unregelmäßigkeiten der Emission, so daß es noch offen bleiben muß, ob bei diesem eine sprunghafte Änderung der Emission eintritt. Am genauesten waren die Messungen bei Kupfer möglich, dessen Verdampfungsgeschwindigkeit größer als die des Goldes ist, aber noch weit unter der des Silbers liegt. Es ließ sich bei Cu, wie Fig. 12 zeigt, eine deutliche Abnahme

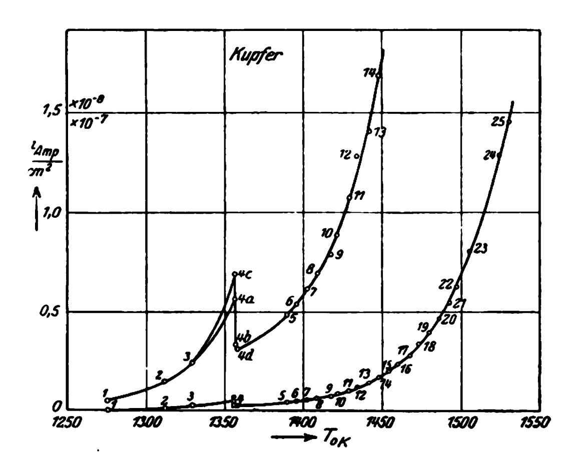


Fig. 12. Elektronenemission des Kupfers in der Umgebung des Schmelzpunktes (T = 1356° K) nach GOETZ).

der Emission beim Schmelzen feststellen. Allerdings scheint es auch durch oftmaliges Schmelzen nicht gelungen zu sein, das Kupfer völlig vom Kupferoxyd, das in ziemlicher Menge im Metall gelöst enthalten ist, zu befreien, da sich nach dem Erstarren fast immer mehr oder weniger große Oxydflecke auf der Oberfläche des Schmelzgutes zeigten, und es muß daher dahin gestellt bleiben, inwieweit die Ergebnisse durch diesen Oxydgehalt beeinflußt sind.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse kann nun, wie bereits in Kap. 4, § 8 ausgeführt wurde, auf zweierlei Art geschehen. Wir geben in den Tabellen 9, 10, und 11 in Spalte 3 die Austrittsarbeiten an, wie sie sich bei rechnerischer Auswertung mit Hilfe von Gleichung (19) unter Benutzung des theoretischen Wertes von $\mathsf{A} = 60{,}2$ Amp/cm² ergeben. In Fig. 13 sind diese Werte für alle drei untersuchten Metalle als Funktion der Temperatur dargestellt. Unterhalb des Schmelzpunktes besitzen also Au und Cu mit Sicherheit und Ag mit großer Wahrscheinlichkeit eine konstante, weitgehend temperaturunabhängige Austrittsarbeit. Im Schmelzpunkt selbst tritt bei Ag und Cu eine ver-

Tabelle 9.

Elektronenemission und Austrittsarbeit des Silbers oberhalb des Schmelzpunktes (nach GOETZ).

Nr.	T° K	J in $10^{-9}\frac{\text{Amp}}{\text{cm}^2}$	$\bar{\psi}$ Volt	Nr.	T° K	J in $10^{-9}\frac{\text{Amp}}{\text{cm}^2}$	$\bar{\psi}$ Volt
0	1233	1,82	4,084	9	1339	20,45	4,172
1	1233	2,73	4,041	11	1364	34,10	4,195
2	1248	3,41	4,070	13	1391	54,59	4,227
3	1260	4,30	4,084	15	1416	86,43	4,251
5	1287	7,28	4,118	17	1441	113,76	4,272
7	1313	11,82	4,150	18	1454	117,94	4,278

Tabelle 10.

Elektronenemission und Austrittsarbeit des Goldes in der Umgebung des Schmelzpunktes (nach GOETZ).

Nr.	T° K	J in $10^{-9}\frac{\text{Amp}}{\text{cm}^2}$	$\bar{\psi}$ Volt	Nr.	T° K	J in $10^{-9}\frac{\text{Amp}}{\text{cm}^2}$	$\bar{\psi}$ Volt
1	1302	0,763	4,421	7	1405	7,75	4,509
2	1320	1,355	4,421	9	1431	14,83	4,517
3	1336	2,171	4,422	11	1456	26,85	4,526
4	1367	3,93	4,460	13	1482	43,82	4,548
5	1380	4,49	4,489	15	1507	71,34	4,566
6	1393	5,618	4,507	17	1532	125,85	4,572

Tabelle 11.

Elektronenemission und Austrittsarbeit des Kupfers in der Umgebung des Schmelzpunktes (nach GOETZ).

Nr.	T° K	J in $10^{-9}\frac{\text{Amp}}{\text{cm}^2}$	$\bar{\psi}$ Volt	Nr.	T° K	J in $10^{-9}\frac{\text{Amp}}{\text{cm}^2}$	$\bar{\psi}$ Volt
1	1276	0,49	4,376	9	1417	7,87	4,544
2	1312	1,49	4,380	11	1428	10,78	4,546
3	1329	2,43	4,384	13	1441	14,04	4,557
4a	1356	5,66	4,380	15	1454	20,11	4,555
4b	1356	3,45	4,438	17	1467	28,2	4,556
4d	1357	3,36	4,444	19	1479	40,0	4,550
5	1389	4,83	4,511	21	1492	54,8	4,552
6	1395	5,39	4,518	23	1505	81,5	4,542
7	1402	6,18	4,529	25	1530	145,4	4,545
8	1408	6,97	4,532				

hältnismäßig kleine sprunghafte Änderung von ψ^- ein, während bei Au die Austrittsarbeit wahrscheinlich merklich ungeändert bleibt. Alle drei Metalle besitzen aber im geschmolzenen Zustand eine stark temperaturabhängige Austrittsarbeit. Und zwar nimmt die des geschmolzenen Ag und Cu im ganzen untersuchten Temperaturbereich dauernd zu, scheint sich aber einem um ca. 0,2 bis 0,3 Volt über dem

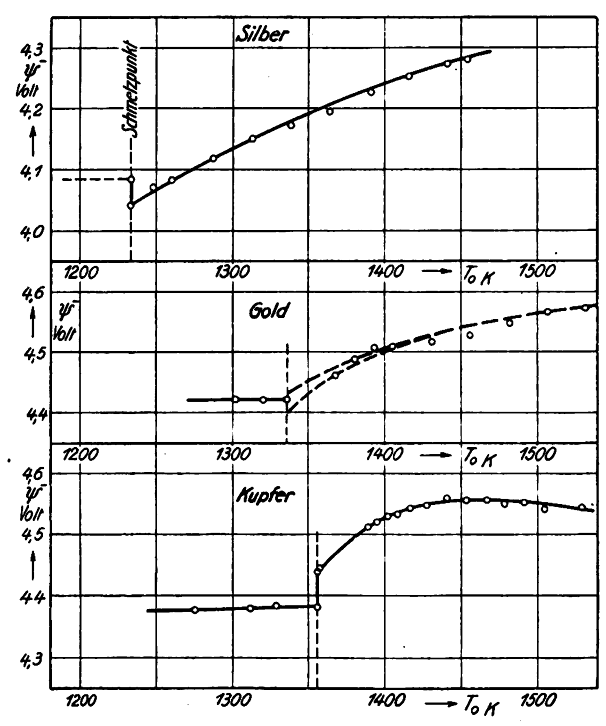


Fig. 13. Die Austrittsarbeit von Ag, Au und Cu in der Nähe des Schmelzpunktes (nach Goetz).

Schmelzpunktswert liegendem Endwert zu nähern. Bei Cu nimmt die Austrittsarbeit der Schmelze zunächst ebenfalls mit der Temperatur zu, erreicht aber bereits ca. 100° oberhalb des Schmelzpunktes einen Maximalwert, um bei weiterer Temperatursteigerung wieder abzunehmen.

Von Goetz selbst wurden die Versuchsergebnisse nur nach der früheren Methode aus der Neigung der Kurve ($\log i - 2 \log T$) über $1/T$ ausgewertet. In Fig. 14 sind die Meßwerte des Kupfers in dieser Art aufgetragen. Unterhalb des Schmelzpunktes ist also diese Kurve in der Tat eine gerade Linie, aber nicht mehr oberhalb des Schmelzpunktes. Goetz versuchte trotzdem auch in diesem Gebiet die Aus-

trittsarbeit sowie die Größe A für eine Anzahl Temperaturen aus der Neigung und den Ordinatenabschnitten der Tangente an diese Kurve zu bestimmen und erhielt dabei, wie aus Tabelle 12 für Cu zu ersehen ist, viel stärker temperaturabhängige Werte von ψ^- als oben mit Hilfe

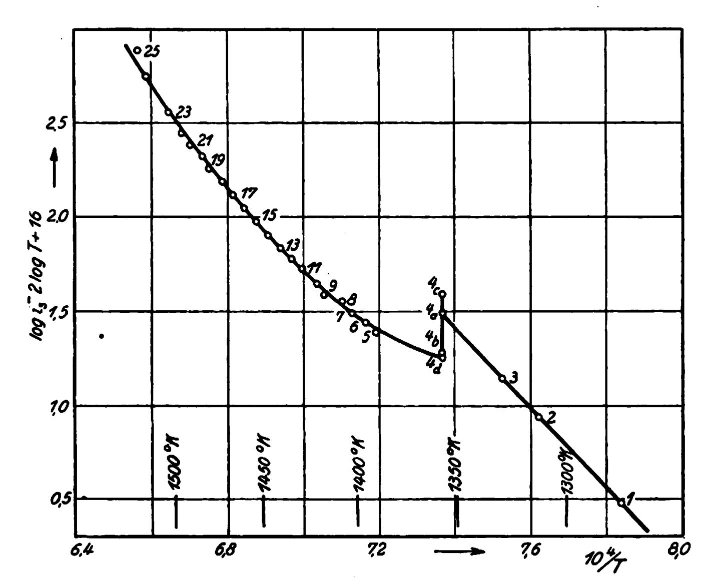


Fig. 14. Die Elektronenemission des Kupfers in der Umgebung des Schmelzpunktes (nach GOETZ).

der Emissionsgleichung errechnet wurde, sowie auch um viele Zehnerpotenzen variierende Werte von A. Wie in Kap. 4 auseinandergesetzt wurde, kann jedoch, sobald die Austrittsarbeit temperaturabhängig ist, mit dem RICHARDSONschen Auswertungsverfahren nur die unter Annahme linearer Temperaturabhängigkeit auf den absoluten Null-

Tabelle 12.
Die auf graphischem Wege ermittelten Emissionskonstanten des Kupfers in der Umgebung des Schmelzpunktes (nach GOETZ).

T° K	b_0	ψ_0^- Volt	$\mathfrak{A} = Ae^{-\beta}$	
1316	50900	4,38	$6,5 \times 10^{1}$	fest
1380	19800	1,79	$6,0 \times 10^{-10}$	flüssig
1400	31900	2,75	$4,0 \times 10^{-5}$	„
1430	45500	3,92	$6,2 \times 10^{-1}$	„
1480	63700	5,50	$1,5 \times 10^{5}$	„
1530	77500	6,69	$1,2 \times 10^{9}$	„

punkt extrapolierte Austrittsarbeit, sowie die Größe $\mathfrak{A} = \mathsf{A}\, e^{-\beta}$ erhalten werden, wobei β den Temperaturkoeffizienten der Austrittsarbeit darstellt. Da aber bei den geschmolzenen Metallen ψ^{-} nicht linear von der Temperatur abhängt, ist auch die so ermittelte „Nullpunktsaustrittsarbeit" temperaturabhängig, und zwar bedeutend stärker als die Austrittsarbeit bei der Meßtemperatur selbst. Es kommt daher den so ermittelten extrapolierten Austrittsarbeiten keine reelle Bedeutung zu.

Jedoch auch bei der sachgemäßen Diskussion auf Grund von Gleichung (19) ist eine theoretische Deutung der GOETZschen Ergebnisse schwierig. Als nachgewiesen kann gelten, daß der nach den Überlegungen des vorigen Paragraphen thermodynamisch mögliche Emissionssprung beim Schmelzen wirklich existiert. Dabei kann vielleicht auch auf eine Analogie mit der Änderung der Leitfähigkeit der Metalle im Schmelzpunkt hingewiesen werden. Nach NORTHRUP[1]) nimmt der Widerstand von Ag, Cu und Au im Schmelzpunkt um ca. das Zweifache zu. Diese sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit zeigt, daß im Schmelzpunkt auch die Metallelektronen geänderten Bedingungen unterworfen sind, von denen man vermuten wird, daß sie auch auf die Glühemission einwirken werden.

Ob nun die beobachtbaren Änderungen der Austrittsarbeit hauptsächlich dadurch zustande kommen, daß sich der Potentialsprung $(\varphi - \Phi)$ an der Oberfläche, oder dadurch, daß sich das chemische Potential μ der Metallelektronen ändert, ist natürlich aus dem experimentellen Befund nicht zu ersehen.

GOETZ selbst spricht die Vermutung aus, daß es sich bei den höheren Temperaturen, bei denen über der Glühsubstanz schon ein beträchtlicher Metalldampfdruck besteht, nicht nur um den reinen Emissionseffekt handelt, sondern daß noch Elektronen hinzukommen, die durch Temperaturionisation des Metalldampfes entstehen und eine Loslösearbeit leisten müssen, die der Ionisierungsspannung entspricht. Es könnte sich hierbei nach den Betrachtungen von Kap. 5 nicht um einen zusätzlichen Vorgang an der Glühoberfläche handeln, sondern um eine spontane Ionisation der bereits verdampften neutralen Teilchen. Eine verhältnismäßig einfache Kontrollmöglichkeit, ob und in welchem Maße eine solche Ionisation tatsächlich vorhanden ist, bietet die Messung des positiven Ionenstromes, der im Falle überwiegender Temperaturionisation ebenso groß sein müßte, wie der entsprechend entstandene Elektronenstrom. Leider sind von GOETZ über die Messung von Ionen-

[1]) NORTHRUP, Journ. Frankl. Inst. **177**, 1 u. 287. 1914 und **178**, 85. 1914.



strömen keine ausdrücklichen Angaben veröffentlicht worden, so daß man wohl annehmen kann, daß diese klein gegen die Elektronenströme gewesen sind. Endlich spricht noch gegen einen überwiegenden Einfluß einer derartigen Ionisation der beobachtete Emissionssprung im Schmelzpunkt. Denn da ein Sprung des neutralen Dampfdruckes im Schmelzpunkt sicherlich nicht vorhanden ist, so müßte bei überwiegender Dampfionisation der Elektronenstrom ohne merkliche Unstetigkeit durch den Schmelzpunkt hindurchgehen.

Auf Grund dieser Überlegungen hat es also doch den Anschein, daß die Elektronenemissionen dieser Metallschmelzen in der Hauptsache durch direkt von der Glühoberfläche emittierte Elektronen gebildet wird. Da dann die Meßergebnisse unserer Auffassung nach die in Fig. 14 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit ergeben würden, müßte sich das Schmelzen dieser Metalle besonders gut für die Nachprüfung der Gültigkeit unserer Emissionsgleichung durch Voltaspannungsmessungen, wie noch näher in Kap. 7 auseinandergesetzt wird, eignen. Denn abgesehen von der Änderung der Austrittsarbeit im Schmelzpunkt selbst müßten sich auch die innerhalb eines Intervalles von 100 bis 200^0 auftretenden Änderungen der Austrittsarbeit um 0,2 bis 0,3 Volt mit Sicherheit durch die entsprechenden Änderungen der Voltaspannungen nachweisen lassen.

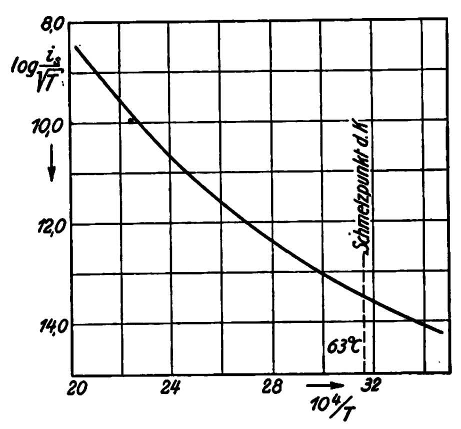


Fig. 15. Die Elektronenemission des Kaliums (nach A. F. A. Young).

Es ist in diesem Zusammenhang schließlich noch eine Untersuchung von Richardson und Young[1]), in der die Emission des Kaliums im festen und flüssigen Zustand beobachtet wurde, zu erwähnen. Wie die Fig. 15 zeigt, ergibt auch bei diesem Metall die graphische Darstellung von ($\log i - \frac{1}{2} \log T$) über $1/T$ keine Gerade, sondern eine gekrümmte Kurve, die sich aus zwei ungefähr geradlinig verlaufenden und durch einen gekrümmten Teil verbundenen Stücken zusammensetzt. Die Emission wurde bei diesem Versuch an einer größeren Kaliumfläche gemessen, die durch Einfüllen des geschmolzenen Metalles in ein Quarz-

[1]) O. W. Richardson und A. F. A. Young, Proc. Roy. Soc. London **104**, 611. 1923 und **107**, 377. 1925.

rohr, das von außen durch einen elektrischen Ofen geheizt werden konnte, erhalten wurde. Die Temperatur konnte dabei von Zimmertemperatur nur bis auf ca. 230° C gesteigert werden, da bei höheren Temperaturen infolge der intensiven Verdampfung des Materials die Isolation zwischen den Elektroden nachließ, vor allem aber eine Reaktion des Dampfes mit dem Quarzgefäß einsetzte. In diesem Temperaturintervall liegt der Schmelzpunkt des Kaliums (63° C), an dem jedoch keinerlei Unstetigkeiten in der Emission zu beobachten waren.

Richardson sucht das vollkommen verschiedenartige Verhalten bei niedrigen und hohen Temperaturen durch Annahme von zwei Modifikationen des Kaliums zu erklären, die beide immer vorhanden sind und verschiedene Austrittsarbeiten besitzen. Es sollen sich diese beiden hypothetischen Modifikationen an der Oberfläche in submikroskopisch kleinen Flecken („patches") konzentrieren, wobei die Modifikation mit der größeren Austrittsarbeit bei weitem überwiegt. Bei niedriger Temperatur soll dann die Emission in der Hauptsache nur von den Flecken der niedrigen Austrittsarbeit ausgehen, während bei den höheren Temperaturen die der größeren Flächen überwiegt. Gegen diese Erklärung ist jedoch einzuwenden, daß nach der in Kap. 8, § 1 behandelten Dipoltheorie wegen der atomaren Kleinheit der Flecken auf ein entweichendes Elektron die Atomfelder beider Modifikationen gleichzeitig einwirken, so daß sich eine resultierende und für die beiden Modifikationen nicht mehr unabhängig voneinander zu definierende Austrittsarbeit ausbildet. Diese Änderung der Austrittsarbeit oberhalb des Schmelzpunktes wird, wie bei den Schmelzen des Ag, Au und Cu ihren Grund sicherlich ebenfalls in atomaren Strukturänderungen haben. Möglicherweise werden bei diesen Untersuchungen des K auch die Gase, die nach den Angaben der Autoren vor allem bei höheren Temperaturen von dem flüssigen Kalium immer abgegeben wurden, die Emission beeinflußt haben. Letztere Annahme wird auch durch die mitgeteilten komplizierten Unstetigkeits- und Hysteresiserscheinungen, die in manchen Fällen zu beobachten waren, gestützt.

Wenn Richardson eine etwaige unstetige Änderung der Emission im Schmelzpunkt entgangen wäre, so wäre dies nur eine Analogie zu den früheren Feststellungen von Goetz, der zunächst auch bei Cu keinen Emissionsprung feststellen konnte.

§ 8. Zusammenhang zwischen quasistatischen und stationären Wärmeeffekten.

Wir kommen nunmehr zur Besprechung der beim stationären Stromübergang auftretenden Wärmeeffekte. Man beobachtet sie in



der Regel durch die Abkühlung des Glühdrahtes, die eintritt, sobald ein Raumladungs- oder Sättigungsstrom zur Anode herübergezogen wird. Statt der Messung einer Temperaturänderung wird dabei meist die Heizleistung bestimmt, die kompensatorisch zugeführt werden muß, um nach Einsetzen des stationären Stromes die Temperatur des Glühfadens wieder auf die alte Höhe zu bringen. Über die genaueren Meß- und Berechnungsmethoden sprechen wir weiter unten; zunächst handelt es sich um die Beziehung der hier beobachtbaren stationären Abkühlungseffekte zu den quasistatischen Verdampfungswärmen, die der Gegenstand unserer Betrachtungen in § 4 und 5 gewesen sind.

Zunächst ist klar, daß bei stationärem Stromdurchgang der elektrische Teil $\mathfrak{L}_e$ des quasistatischen Wärmeeffektes $[\mathfrak{L}]$, der von der Wirkung der Verschiebung elektrischer Ladungen auf die weitere Umgebung herrührt und mit der Temperaturänderung des Potentialunterschiedes $(\varphi - \Phi)$ verknüpft ist, keine Rolle spielen kann, da eine Änderung des elektrischen Feldes, die zu Polarisationsänderungen oder Ladungsverschiebungen führen könnte, im stationären Zustand überhaupt nicht auftritt.

Man könnte nun vermuten, daß die stationäre Verdampfungswärme, die wir (pro Mol Elektronen) mit $\mathfrak{L}'$ bezeichnen wollen, wenigstens mit dem „chemischen" Teil $\mathfrak{L}_{(p)}$ oder $\mathfrak{L}_{(v)}$ der quasistatischen Verdampfungswärme identisch wäre, wenn man diese Verdampfungswärme für den Übergang von einer Mikrophase M im Metallinnern nach einer Mikrophase M′ berechnet, die am Ort der unter den betreffenden Versuchsbedingungen auftretenden Potentialschwelle φ_m im Dampfraum liegt[1]. In der Tat, denkt man sich den stationären Stromübergang durch einen „schubweisen" Übergang ersetzt, dessen einzelne Phasen darin bestehen, daß I. dn-Mol Elektronen ohne äußere Arbeitsleistung von M nach M′ gebracht werden (Wärmeaufnahme L_I), II. neue dn-Mol Elektronen aus der Gegend der Stromzuführungsstelle des Glühdrahtes nach M gebracht werden und III. die nach M′ gebrachten dn Elektronen, ohne weitere Wechselwirkung mit der Glühoberfläche, mit Gasmolekülen oder anderen Elektronen der Anode zugeführt werden, so könnte man erwarten, daß die beim stationären Stromübergang verbrauchten Wärmemengen

---

[1]) Hierbei ist natürlich zu berücksichtigen, daß $\mathfrak{L}_{(v)}$ und $\mathfrak{L}_{(p)}$ über den Dampfdruck in hohem Maße von φ_m abhängen; ist doch in erster Annäherung $\mathfrak{L}$ durch $[\mathfrak{K}]$ gegeben, das ja das Glied $\mathsf{F}(\varphi - \Phi)$ enthält. Diesen Wärmeeffekt wird man jedoch nicht als elektrisch zu bezeichnen haben, da er auf der durch φ_m nur indirekt bestimmten Volumenausdehnung der verdampften Elektronen beruht.

gleich der des Prozesses I wären, da die beim Prozeß II im ganzen verbrauchte Wärme gleich Null sein muß, während der Prozeß III nur zu Wärmeentwicklung an der Anode führt, deren Rückwirkungen auf den Glühdraht wir uns natürlich ausgeschaltet denken. Als notwendige Bedingung für die Äquivalenz von $\mathfrak{L}'$ mit $\mathfrak{L}_{\mathrm{I}}$ würde man dabei noch die ansehen, daß die mittlere kinetische Energie der Elektronen an der Stelle φ_{m} im stationären Zustand dieselbe sein muß, wie die mittlere kinetische Energie der schubweise herübertransportierten dn Elektronen bei der Temperatur T. Allerdings würde man von vornherein im Zweifel sein, ob für $\mathfrak{L}_{\mathrm{I}}$ eine Verdampfungswärme $\mathfrak{L}_{(\mathrm{v})}$ oder $\mathfrak{L}_{(\mathrm{p})}$ einzusetzen ist, da ja beim stationären Übergang einerseits keine Arbeit gegen einen äußeren Druck geleistet wird, andererseits die Elektronenkonzentration in den einzelnen Mikrophasen beim Stromübergang nicht geändert wird.

Es zeigt sich nun aber, daß $\mathfrak{L}'$ weder mit $\mathfrak{L}_{(\mathrm{p})}$ noch mit $\mathfrak{L}_{(\mathrm{v})}$ zu identifizieren ist. Man kann zwar die Versuchsbedingungen, indem man unendlich ausgedehnte ebene Anordnungen benutzt, so wählen, daß die mittlere kinetische Energie der die Potentialschwelle φ_{m} passierenden Elektronen gleich der eines Elektronengases von der Temperatur T ist. Denn bei ebenen Anordnungen behalten ja die in einer Richtung strömenden Elektronen in jedem Gegenfeld ihre MAXWELLsche Geschwindigkeitsverteilung, die ihrer Temperatur entspricht, bei und können somit in der Potentialschwelle als die „nach außen bewegte Hälfte" eines idealen Elektronengases von der Temperatur T angesehen werden. Schon unter diesen relativ idealen Bedingungen tritt jedoch ein Effekt auf, der die Wärme- und Energiebilanz des stationären Vorganges charakteristisch von der des schubweisen (quasistatischen) unterscheidet. Es werden nämlich nicht, wie bei dem schubweisen Vorgang, die Elektronen mit verschiedener Geschwindigkeit in einem Mengenverhältnis, das ihrer Konzentration entspricht, durch die Potentialfläche m hindurchtransportiert, sondern es sind jetzt die von den verschiedenen Geschwindigkeiten getragenen Teilströmungen für den Anteil der betreffenden Geschwindigkeitsgruppe maßgebend: die Teilchen, die große Geschwindigkeiten normal zur Potentialfläche haben, sind in der Gesamtenergiebilanz bevorzugt, weil sie an dem Strom einen relativ größeren Anteil haben, als gleiche Mengen von Teilchen mit kleinerer Normalgeschwindigkeit. Greift man auf den Ausdruck für die MAXWELLsche Geschwindigkeitsverteilung (Kap. 4, § 3) zurück, so findet man leicht, daß die im ganzen von den Elektronen mit MAXWELLscher Geschwindigkeitverteilung in der Richtung u durch die Oberflächeneinheit transportierte kinetische Energie gegeben ist

durch $s \cdot 2kT$, wobei s die Teilchenströmung in der Normalrichtung u ist[1]).

Da $s \cdot dt$ die in der Zeit dt übergeführte Elektronenmenge $N \cdot dn$ ist (N LOSCHMIDTsche Zahl), erkennt man hieraus, daß von den dn Mol Elektronen eine kinetische Energie $2kNT = 2RT$ fortgeführt wird, also ein zwischen $\frac{3}{2}RT$ und $\frac{5}{2}RT$ (entsprechend $\mathfrak{L}_{(v)}$ und $\mathfrak{L}_{(p)}$) liegender Betrag. Dies Resultat erscheint aus der Thermodynamik der schubweisen quasistatischen Übergänge in keiner Weise ableitbar; wir möchten es in der Tat als eine spezifische Wirkung der verschiedenen „Reaktionsgeschwindigkeiten" der verschieden schnellen Elektronen auffassen, indem diejenigen Elektronen, die eine größere kinetische Energie in der u-Richtung besitzen, bei der „Reaktion" des Elektronenaustritts aus dem Metall gegenüber denen mit kleinerem u bevorzugt erscheinen.

Der Wert $2RT$ der pro Mol mitgeführten kinetischen Energie der Elektronen ist beschränkt auf den Fall ebener oder quasiebener Anordnungen (bei denen der Abstand zwischen der Schwelle m und der Metalloberfläche klein gegen den Krümmungsradius der Metalloberfläche ist). Ist durch Vorlagerung einer Raumladungsschwelle oder gar durch Gegenpotentiale die kritische Fläche m, von der keine Elektronen mehr zurückkehren, in Entfernungen von der Metalloberfläche gerückt, die groß gegen den Radius des benutzten Glühdrahtes sind, so ist die mittlere Geschwindigkeit der durch diese kritische Fläche hindurchtretenden Elektronen besonders zu berechnen (vgl. Kap. 10).

Interessanter als diese Komplikation ist jedoch die Frage, ob für das Innere des Glühkörpers ein entsprechender Einfluß der „Reaktionsgeschwindigkeiten" verschiedener Elektronengruppen auf die zugeführte mittlere Energie zu berücksichtigen ist, wie wir es im Gasraum notwendig fanden. Diese Frage wird man nun im allgemeinsten Umfange bejahen müssen. Man wird damit rechnen müssen, daß ganz allgemein bei Vorgängen, in denen elektrische oder neutrale Teilchen sich durch andere Teilchen oder andere Gruppen gleicher Teilchen hindurch zu bewegen vermögen, eine spezifische Bevorzugung gewisser in der thermischen Ge-

[1]) Man beweist dies, indem man die mitgeführte kinetische Energie $\frac{m}{2}(u^2+v^2+w^2)$ in ihren u^2-Betrag und den v^2+w^2-Betrag zerlegt. Der zweite kann von u unabhängig über alle v und w integriert werden und liefert für jedes Teilchen die mittlere kinetische Energie $k \cdot T$; um den u^2-Betrag zu berechnen, ist das Integral $\int_0^\infty \frac{m}{e} u^2 \cdot u f(u)\, du$ zu bilden, das, wenn man die Werte für $f(u)$ und s aus Kap. 4, §. 3 einsetzt, ebenfalls noch einmal den Betrag $s \cdot kT$ liefert.

samtheit der betreffenden Teilchenarten enthaltener Teilchengruppen stattfindet, die sich durch ihre potentielle oder kinetische Energie von dem statischen Mittel der betreffenden Teilchenarten unterscheiden.

Dieser Effekt hat nun besonders für die „Leitungselektronen" der Metalle eine wahrhaft konstitutive Bedeutung; der Begriff der Leitungselektronen ist überhaupt kein chemisch-thermodynamischer, sondern ein reaktionskinetischer. Mag es sich bei dem Leitungsvorgang in Metallen um Quantensprünge der Elektronen zwischen geschlossenen Bahnen von Atom zu Atom handeln, mag die Leitung durch regelmäßig oder unregelmäßig verlaufende ungeschlossene Bahnen gewisser Elektronen zustande kommen, oder mag man schließlich, wie in der alten Elektronentheorie, eine ungestörte Diffusion verschieden schneller Elektronen durcheinander annehmen, immer werden mindestens unter dem Einfluß der Atombewegungen verschiedene Arten von Elektronenbahnen auftreten, die für die Leitung in verschiedener Weise in Betracht kommen[1]). Niels Bohr[2]) hat in seiner noch auf klassischen Voraussetzungen aufgebauten Elektronentheorie von 1912 berechnet, daß Leitungselektronen, die sich unter dem Einfluß einer der nten Potenz der Entfernung proportionalen Abstoßung von den Atommittelpunkten frei bewegen, pro Mol eine mittlere kinetische Energie $\frac{n}{n-1} 2RT$ mit sich führen, während unter denselben Voraussetzungen das statische Mittel der kinetischen Energie natürlich $\frac{3}{2} RT$ ist. Eine entsprechende Betrachtung kann man aber auch für Elektronen anstellen, die auf beispielsweise geschlossenen Quantenbahnen umlaufen; sind unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen gewissen (z. B. durch die Atombewegung energetisch modifizierten) Quantenbahnen größer als zwischen anderen, so wird für die Energiebilanz bei stationärer Strömung die hervorgehobene Elektronengruppe bevorzugt in Frage kommen. Es wird also das der statisch-thermodynamischen Betrachtung fremde Moment der Übergangswahrscheinlichkeit für die Größe der auftretenden Wärmeeffekte eine Rolle spielen. Um das für einen allerdings sehr übertriebenen Spezialfall zu erläutern: denken wir uns, daß der Leitungsvorgang in Wirklichkeit in einer kontinuierlichen Weitergabe von K-Elektronen von Atom zu Atom bestände.

---

[1]) Über den Einfluß der Atombewegungen auf die verschiedene Leitfähigkeit in verschiedenen Richtungen eines irregulären Einkristalles vgl. Grüneisen u. Goens, ZS. f. Phys. **26**, 250. 1924.

[2]) N. Bohr, Phil. Mag. **23**, 984. 1912.

Dann würde in der Metalloberfläche ein in Form von Wärme zuzuführender Energieverbrauch von Tausenden von Volt eintreten, während die quasistatische Verdampfungswärme, bei der es auf die mittlere Energieverteilung der im ganzen einer Mikrophase zugeführten Elektronenmenge ankommt, den Betrag von einigen Volt haben könnte. Natürlich lassen sich, ganz abgesehen von dem wirklichen experimentellen Befund, genug reaktionskinetische Gründe gegen eine solche Rolle von Elektronen in tieferen Energieniveaus anführen, aber das Beispiel kennzeichnet vielleicht am besten die Art des gestellten Problems.

Nur wenn man annehmen kann, daß alle überhaupt an der Leitung beteiligten Elektronen sich auf demselben Energieniveau befinden, was vielleicht für den absoluten Nullpunkt zutrifft, wird man die Leitungselektronen mit einer auch thermodynamisch wohldefinierten Elektronengruppe identifizieren und den Unterschied von quasistatischen und stationären Wärmeeffekten an der Grenze zweier Metalle oder an der Oberfläche eines Metalls unterschlagen können. Macht man für $T = 0$ diese Hypothese, so läßt sich vielleicht aus dem Unterschied der Thermokraft in verschiedenen Richtungen eines irregulären Kristalls, der ja irgendwie durch die verschiedene Temperaturabhängigkeit der mittleren Energie der an der Leitung in verschiedenen Richtungen beteiligten Elektronen bedingt sein muß, die Größenordnung der Energiedifferenzen, die zwischen verschiedenen „Leitungselektronen" auftreten können, ermitteln. Man findet hierfür aus den Angaben von Grüneisen und Goens[1]) Größenordnungen von etwa $\frac{1}{10}$ R T, also Effekte, die zwar nicht an die Differenz $\frac{1}{2}$ R T für den Gaszustand heranreichen, die aber immerhin die genauere Untersuchung eines Temperaturganges von $\mathfrak{L}_{(v)}$ oder $\mathfrak{L}_{(p)}$ auf dem Wege der Messung von $\mathfrak{L}'$ unmöglich machen.

§ 9. Experimentelles über die stationären Wärmeeffekte bei der Elektronenverdampfung.

Die ersten theoretischen Betrachtungen über den Abkühlungseffekt bei der Emission der Elektronen wurden von O. W. Richardson[2]) bald nach der Veröffentlichung seiner Theorie der Elektronenverdampfung angestellt. Die ersten experimentellen Untersuchungen nahmen jedoch erst bedeutend später A. Wehnelt und F. Jentzsch[3]) vor. Die Bestimmung dieser Wärmeleistung kann auf zweierlei Weise er-

[1]) Grüneisen und Goens, ZS. f. Phys. 37, 278. 1926.
[2]) O. W. Richardson, Phil. Trans. 201, 497. 1903.
[3]) A. Wehnelt und F. Jentzsch, Ann. d. Phys. 28, 537. 1909.

folgen. Bei dem ersten von den meisten Autoren beschrittenen Weg wird die Temperatur des Glühdrahtes, die sich beim Einsetzen des Elektronenstromes infolge des vergrößerten Wärmeverbrauches erniedrigt, durch Vergrößerung der zugeführten Heizleistung konstant gehalten, so daß diese Vergrößerung bis auf einige Korrekturglieder direkt gleich der gesuchten Wärmeleistung ist. Bei der anderen Untersuchungsmethode, die von C. Davisson und L. H. Germer[1]) verwendet wurde, wird diese Wärmeleistung aus der Temperaturerniedrigung bestimmt, die bei konstant gehaltenem Heizstrom durch die Emission verursacht wird. Es muß bei letzterer Methode außerdem die gleichzeitig mitverringerte Licht- und Wärmestrahlung des Glühdrahtes in Rechnnug gesetzt werden. Bei den beiden Methoden wird nun als Mittel zur Feststellung der Konstanz bzw. der Änderung der Temperatur der Widerstand des Glühdrahtes benutzt, wobei dieser am besten in einem Zweig einer Wheatstoneschen Brückenanordnung, deren Meßstrom zugleich der Heizstrom ist, liegt und entweder der Ausschlag des Brückengalvanometers dauernd auf Null kompensiert oder zur Bestimmung der gesuchten Temperaturänderung benutzt wird.

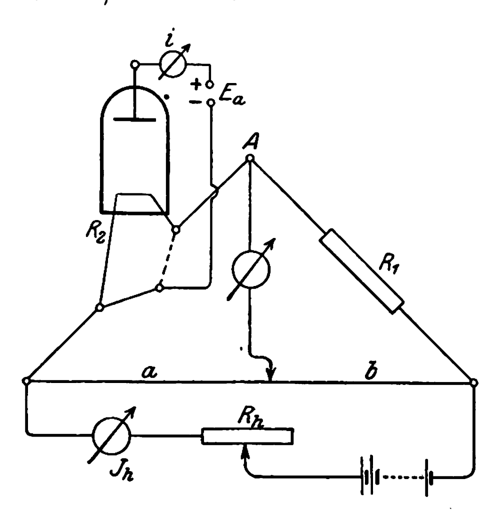


Fig. 16. Brückenschaltung zur Messung des Abkühlungseffektes (nach A. Wehnelt).

Fig. 16 zeigt die von A. Wehnelt angegebene Schaltung. Einer genaueren Messung stellen sich jedoch in dieser einfachen Schaltung eine Reihe Schwierigkeiten entgegen, die darauf beruhen, daß im Heizdraht außer dem Heizstrom I_h noch der Elektronenstrom I_e fließt, so daß die Ströme in den beiden Widerständen R_1 und R_2 verschieden sind und letztere bei der Nullstellung des Brückengalvanometers nicht das Verhältnis a/b besitzen. Auch die von H. L. Cooke und O. W. Richardson[2]) angegebene Schaltung, bei welcher der Emissionsstrom nicht im Punkte A (Fig. 16), sondern in der Mitte eines zu R_1 parallel liegenden hochohmigen Widerstandes zugeführt wird, vermag die erforderte Stromgleichheit in beiden

[1]) C. Davisson und L. H. Germer, Phys. Rev. **20**, 300. 1922.

[2]) H. L. Cooke und O. W. Richardson, Phil. Mag. **25**, 624. 1913. und **26**, 472. 1913.

Brückenzweigen nicht unbedingt sicher zu stellen, so daß von H. ROTHE[1]) die Schaltung Fig. 17 benutzt wurde, in der wohl die Heizung des Glühdrahtes mit Gleichstrom aber die Messung des Widerstandes mit einem schwachen überlagerten Wechselstrom von Tonfrequenz erfolgt. Der Nullzweig der Brücke, in dem zur scharfen Abstimmung ein Verstärker mit Telephon liegt, ist gegen den Gleichstrom durch einen Blockkondensator abgesperrt und die Meßbrücke selbst zur Steigerung der Empfindlichkeit durch die Widerstände A und B verlängert. Der Heizstrom wird mit Hilfe der Kompensationsanordnung K gemessen. Durch große äußere Widerstände muß noch Fürsorge getroffen werden, daß der Emissionstrom direkt zu dem Heizdrahtende abfließt, an dem die Anodenzuleitung angeschlossen ist, und nicht zum Strom in R_1 beiträgt; ebenso wie die Stromverzweigung in der Brücke zu berücksichtigen ist.

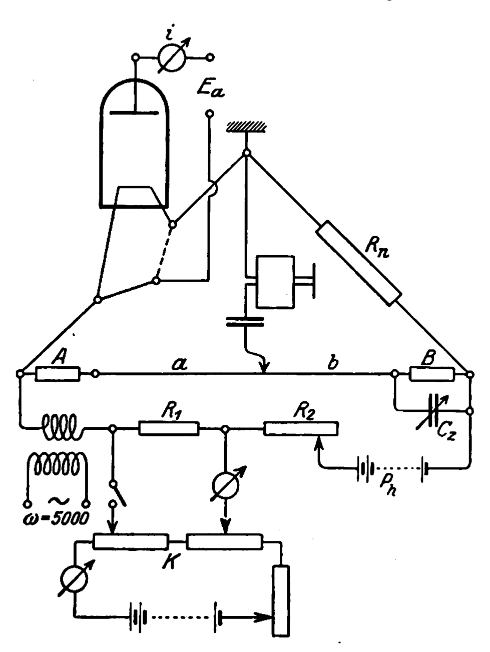


Fig. 17. Brückenschaltung zur Messung des Abkühlungseffektes (nach H. ROTHE).

Weiterhin kommt noch die direkte Heizwirkung des Emissionsstromes im Glühdraht in Frage, die positiv oder negativ ist, je nachdem, ob dieser am negativen oder positiven Heizdrahtende zugeführt wird. Es läßt sich dieser Einfluß zwar rechnerisch einführen, indem angenommen wird, daß der Emissionsstrom gleichmäßig von der ganzen Länge oder auch nur von der mittelsten Stelle des Glühdrahtes emittiert wird (der Unterschied beider Annahmen ist sehr gering), er verursacht aber eine ungleichmäßige Temperaturverteilung längs des Glühdrahtes, die rechnerisch kaum zu erfassen ist und unter Umständen beträchtliche Fehler veranlassen kann. DAVISSON und GERMER führen daher den Emissionsstrom gleichzeitig an beiden Enden und in der Mitte des Glühdrahtes zu, wodurch eine ziemliche Gleichmäßigkeit erreicht wird. Die dann noch bestehenden Fehlerquellen können durch Umpolen des Heizstromes und Mittelwertsbildung eliminiert werden. Ihre völlige

[1]) H. ROTHE, ZS. f. Phys. 41, 530. 1927.

Beseitigung wird aber wohl nur durch Verwendung von Wechselstrom zur Heizung möglich sein, da sich dann Emissionsstrom I_e und Heizstrom $I_{h\sim}$ in ihrer Wirkung quadratisch überlagern $\left(I_{h_{eff}} = \sqrt{I_h^2 + I_e^2}\right)$, und somit der Emissionsstrom erst 1 % mit zur Heizung beiträgt, wenn er bereits 10 % des Heizstromes ausmacht. Allerdings geht dabei die Empfindlichkeit der Meßanordnung zurück. Während nämlich bei nicht zu großem Heizstrom ($I_h \sim 0{,}5$ Amp.) mit der Schaltung nach Fig. 17 noch die Wärmeleistung von Emissionsströmen der Größenordnung 10^{-5} Amp. sehr genau bestimmt werden kann, liegt diese Grenze bei Wechselstromheizung bei $\sim 10^{-3}$ Amp., da die Messung von Wechselströmen bei weitem nicht so genau wie die von Gleichströmen möglich ist. Bei exakten Messungen muß außerdem noch die von der Anode zurückgestrahlte Wärmeleistung berücksichtigt werden, indem die Abkühlung auf die Anodenspannung Null extrapoliert wird (am besten auf graphischem Wege).

Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen kann bei Heizung mit Gleichstrom und Zuführung des Emissionsstromes an nur einem Heizdrahtende (entsprechende Schaltung Fig. 17) die verbrauchte Wärmeleistung auf folgende Art ermittelt werden. Für eine bestimmte Temperatur T des Glühdrahtes mit dem entsprechenden Widerstand R betrage der Heizstrom I_h Amp. ohne und $I_h + \Delta I_h$ mit Emission. Nehmen wir gleichmäßige Verteilung der Emission längs des Glühdrahtes an, so können wir für den Emissionsstrom I'_e an der Stelle x (x = Abstand vom Heizdrahtanfang) des Glühdrahtes schreiben $I'_e = c \cdot x$, so daß der wirksame Heizstrom an jeder Stelle x des Glühdrahtes $\Sigma I_h = I_h + \Delta I_h \pm I'_e$ Amp. beträgt. Daraus ergibt sich die gesamte Heizleistung

$$L_h = \int_0^R (\Sigma I_h)^2 \, d\, x,$$

woraus wir schließlich durch Integration und Subtraktion von $I_h^2 \cdot R$ für die bei der Emission verbrauchte Wärmeleistung

$$\mathfrak{L}' = R\left(\Delta I_h^2 + 2\, I_h\, \Delta I_h + \frac{I_e^2}{3} \pm I_e\, I_h\right) \text{Watt} \tag{57}$$

erhalten, wobei das positive Vorzeichen bei Zuführung des Emissionsstromes am negativen Heizdrahtende gilt und umgekehrt[1]). Aus Über-

[1]) Nimmt man an, daß der Emissionstrom nur von der Mitte des Heizdrahtes aus emittiert wird, so tritt für das Korrekturglied $\frac{I_e^2}{3}$ in (57) $\frac{I_e^2}{2}$ ein.

einstimmung der bei beiden Messungen bestimmten Leistungen kann ein Schluß auf den Einfluß der oben erwähnten ungleichmäßigen Temperaturverteilung gezogen werden. Wird der Emissionsstrom nach den Angaben von DAVISSON und GERMER an drei Stellen zugeführt, so fällt das Glied $\pm I_e \cdot I_h$ fort, und es vereinfacht sich Gleichung (57) zu

$$\mathfrak{L}' = R\left(\varDelta I_h^2 + 2 I_h \cdot \varDelta I_h + \frac{I_e^2}{3}\right) \text{Watt.}$$

DAVISSON und GERMER beschritten allerdings bei ihren Messungen den anderen beschriebenen Weg, indem sie den Heizstrom während der Versuche konstant ließen und die Temperaturveränderung feststellten, die durch die Emission bewirkt wird. Sie benutzten dabei auch nicht die gezeichnete Brückenschaltung, sondern bestimmten den Widerstand durch Strom- und Spannungsmessung. Wegen der entwickelten Auswertungsmessung, wegen des Verhältnisses, in dem der Strom den drei Stellen des Glühdrahtes zugeführt werden muß, sowie wegen ihrer vorbildlichen Meßanordnung sei jedoch auf die Originalarbeit verwiesen.

Mit den Betrachtungen des vorigen Kapitels ist es ein Leichtes, aus dieser Wärmeleistung die gesuchte Austrittsarbeit ψ^- der Elektronen zu berechnen, hatten wir doch die (Annäherungs-)Beziehung

$$\mathfrak{L}' = I_e\left(\psi^- + 2\,\frac{R}{F}\cdot T\right).$$

aufgestellt (R Gaskonstante und F Ladung pro Mol der Elektronen). Bei Sättigungsströmen trifft diese Gleichung ohne weiteres zu, während bei Raumladungsströmen in dem so errechneten ψ^- noch die Größe der durch die Raumladung verursachten Potentialschwelle enthalten ist. Wie wir bei Besprechung der Geschwindigkeitsverteilung sehen werden, ist diese aber leicht aus dem Verhältnis des Sättigungsstromes zu dem betreffenden Raumladungsstrom zu errechnen (Kap. 10, § 2).

Die Entwicklung brachte es mit sich, daß die ersten experimentellen Untersuchungen des Abkühlungseffektes von A. WEHNELT und seinen Schülern an Oxydkathoden vorgenommen wurden, wobei sich herausstellte, daß sich diese Kathoden für Abkühlungsmessungen gerade am wenigsten eignen. Wir wollen daher zuerst die Messungen an reinen Metallkathoden betrachten, da diese unsere Überlegungen weitgehend bestätigen und über größere Temperaturbereiche die gleichen Werte von ψ^- ergeben, die zudem angenähert mit den aus der Emissionsformel errechneten Werten übereinstimmen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen sind in Tab. 13 zusammengestellt. Die Untersuchung des Wolframs durch DAVISSON



und Germer verdient besondere Beachtung, da sich diese Autoren nicht nur mit der Bestimmung von ψ^- aus dem Abkühlungseffekt begnügten, sondern die Austrittsarbeit auch noch mit Hilfe der Emissionsgleichung feststellten. Sie erhielten bei beiden Messungen, wenn der Auswertung der Emissionsmessungen die neuere Form der Emissionsgleichung zugrunde gelegt wird, eine recht gute Übereinstimmung. Auch die Ergebnisse der übrigen Arbeiten liegen durchweg in der geforderten Größenordnung.

Tabelle 13.
Berechnung der Austrittsarbeit von Metallen aus dem Abkühlungseffekt.

Material	ψ^- Volt aus Abkühlungseffekt	ψ^- Volt aus Emissionsgleichung (s. Kap. 4)	Beobachter
Os	4,7	—	H. L. Cooke u. O. W Richardson, Phil. Mag. 25, 624. 1913, 26, 472. 1913
W	4,24	4,48	H. L. Cooke u. O. W. Richardson, Phil. Mag. 25, 624. 1913, 26, 472, 1913
	4,48	4,48	H. Lester, Phil. Mag. 31, 197. 1916
	4,52 ± 0,05	4,48	C. Davisson u L. H. Germer. Phys. Rev. 20, 300. 1922
Pt	5,9	5,0	Wehnelt u. Liebreich, Phys. ZS. 15, 548. 1914
Mb	4,59	4,33	H. Lester, Phil. Mag. 31, 197. 1916.
Ta	4,51	4,2	H. Lester, Phil. Mag. 31, 197. 1916.
C	4,55	—	H. Lester, Phil. Mag. 31, 197. 1916.

Tabelle 14.
Der Abkühlungseffekt bei Oxydkathoden.

Material	Temperatur abs.	ψ^- Volt aus Abkühlungseffekt	ψ^- Volt aus Emissionsgleichung
Ca O	1493	2,40	2,45
Sr O	1458	2,15	2,27
Ba O	950	1,85	1,69
Ba O + Sr O	1064	1,61	1,79

Bedeutend komplizierter sind, wie wir schon sagten, die Verhältnisse bei Oxydkathoden. Wehnelt und Jentzsch stellten in der zitierten Arbeit fest, daß wohl bei hohen Temperaturen und großen Strömen die aus der Abkühlung errechnete Austrittsarbeit ungefähr die Größe

des aus der Emissionsgleichung bestimmten Wertes besitzt, aber bei niedrigen Temperaturen bis auf den zehnfachen Betrag ansteigt, ohne daß hierfür ein befriedigender Grund gefunden werden konnte. Diese Ergebnisse wurden durch spätere Arbeiten von H. Schneider[1]), H. L. Cooke und O. W. Richardson[2]), A. Wehnelt und H. Liebreich[3]) und H. Rothe[4]) immer wieder von neuem bestätigt. Die Diskrepanz wird wohl sicherlich durch den Einfluß von Gasresten zu erklären sein. Von C. Davisson und L. H. Germer[5]), sowie von G. Michel und J. Spanner[6]) konnte allerdings, wie die in Tab. 14 angegebenen Werte zeigen, für einzelne Meßpunkte Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden beobachtet werden, wobei die ersteren Autoren beide Untersuchungen an dem gleichen Glühdraht vornahmen, während Michel und Spanner ihre Ergebnisse mit den früheren Messungen der Oxydemission von J. Spanner[7]) verglichen.

Besondere Berücksichtigung muß bei den Abkühlungsmessungen an Oxydkathoden der in Kap. 9, § 2 näher diskutierte Widerstand der Oxydschicht finden, da in diesem durch den Emissionsstrom Wärmeleistung entwickelt wird, die unter Umständen den Abkühlungseffekt überwiegen und eine Aufheizung der Kathode herbeiführen kann, wie von H. Rothe[8]) gezeigt wurde. (In vielen Fällen wird diese Aufheizung auch noch durch Bombardement mit positiven Ionen unterstützt.) Dieser Einfluß kann durch Beobachtung des Abkühlungseffektes im Raumladungsgebiet und durch Extrapolation auf den Strom Null eliminiert werden. Allerdings ist bei Untersuchungen im Raumladungsgebiet zu verhindern, daß Elektronen zu den Zuführungsdrähten des Glühdrahtes fliegen können, da diese wohl eine Abkühlung verursachen, ohne aber im Anodenkreis mitgemessen zu werden, so daß eine Vergrößerung der Austrittsarbeit vorgetäuscht wird. Durch solche Versuchsreihen müßte sich auch die Größe des radialen Widerstandes der Oxydschicht bestimmen lassen.

Von Michel und Spanner (l. c.) ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß der Abkühlungseffekt bei Kathoden, die mit Oberflächenschichten bedeckt sind, wie z. B. den Oxydkathoden, der Austritts-

1) H. Schneider, Ann. d. Phys. **37**, 569. 1912.
2) H. L. Cooke u. O. W. Richardson, Phil. Mag. **26**, 472. 1913.
3) A. Wehnelt u. H. Liebreich, Phys. ZS. **15**, 548. 1914.
4) H. Rothe, ZS. f. Phys. **41**, 530. 1927.
5) C. Davisson u. L. H. Germer, Phys. Rev. **24**, 666. 1924.
6) G. Michel u. J. Spanner, ZS. f. Phys. **35**, 395. 1926.
7) J. Spanner, Ann. d. Phys. **75**, 609. 1924.
8) H. Rothe, ZS. f. Phys. **36**, 737. 1926 u. **41**, 530. 1924.

arbeit des Kerndrahtmaterials entsprechen müßte. Von W. SCHOTTKY[1]) wurde jedoch ausgeführt, daß dies nicht der Fall sein kann, sondern daß die Abkühlungswärme durch die Oberflächenschicht im gleichen Maße wie die Austrittsarbeit verändert werden muß. Bei sehr dünnen Schichten können wir uns den Einfluß der Fremdatome an der Oberfläche lediglich durch eine Veränderung des Potentialsprungs $(\varphi - \Phi)$ dargestellt denken (Kap. 7, § 1; Kap. 8). Bei dicken Schichten hingegen wie bei den Oxydkathoden[2]) wird die Austrittsarbeit zweckmäßiger aus dem μ des Schichtmaterials selbst und dem entsprechenden Potentialsprung an der Oberfläche zusammengesetzt. Die Differenz der μ, die hierbei zwischen Kerndraht und Schichtmaterial auftritt, wird, wie in Kap. 7, § 1 gezeigt wird, durch einen entsprechenden Potentialsprung (Galvanispannung) zwischen den beiden Schichten kompensiert, und etwas Entsprechendes gilt in erster Näherung von dem Wärmeeffekt beim Übergang der Elektronen vom Kerndraht in die Oxydschicht. In der Tat tritt bei diesem Übergang nur insofern ein Wärmeeffekt auf, als die Galvanispannung Kern/Schicht einen Temperaturgang besitzt; der Effekt entspricht dann der im allgemeinen vernachlässigbar kleinen Peltierwärme.

§ 10. Verschiedene weitere thermionische Wärmeeffekte.

a) Elektroneneintrittswärme. Läßt man einen Elektronenstrom in ein als Anode oder auch negativ geladene Gegenelektrode geschaltetes Metall (oder sonstigen Elektronenleiter) eintreten, so wird die dem Metall stationär zugeführte Elektronenenergie dieselbe sein, wie die beim Austritt der gleichen Elektronen weggeführte. Da diese Energie hauptsächlich von dem Potential φ der Grenzfläche G, die ungefähr 10^{-4} cm von der Metalloberfläche entfernt liegt und durch normale äußere Feldstärken nicht wesentlich beeinflußt wird, abhängt, so kann ein etwa beobachteter Unterschied zwischen der von Elektronen entwickelten Eintrittswärme $\mathfrak{L}''$ und der verbrauchten stationären Austrittswärme $\mathfrak{L}'$ nur auf einem Unterschied der mittleren kinetischen Energie der ankommenden gegenüber den fortgehenden Elektronen beruhen. Bedenken wir, daß nach den Betrachtungen in Kap. 6, § 8

---

[1]) W. SCHOTTKY, ZS. f. Phys. **36**, 311. 1926.

[2]) Daß auch bei diesen auf der Oxydschicht noch eine molekulare Adsorptionsschicht von Metallatomen vorhanden zu sein scheint, durch die erst die Austrittsarbeit auf den niedrigen Wert gebracht wird, stört diese Überlegung nicht, da dadurch wiederum nur eine Änderung des Potentialsprunges $(\varphi - \Phi)$ zwischen Oxyd- und Dampfraum verursacht wird.



die kinetische Energie der fortgehenden Elektronen gleich 2 R T ist, und bezeichnen wir die der ankommenden Elektronen mit E_{kin}, so gilt:

$$\mathfrak{L}'' - E_{kin} = \mathfrak{L}' - 2\,R\,T$$

Die Energie E_{kin} wird nun verschieden zu berechnen sein, je nach dem ob die in die Fläche G eintretenden Elektronen vorher ein Gegenfeld oder ein beschleunigendes Feld durchlaufen haben. Im ersteren Falle muß man zur Bestimmung von E_{kin} die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in der Fläche G direkt kennen. Im zweiten Falle bildet sich zwischen Kathode und Anode eine Potentialschwelle φ_m (s. Fig. 1) aus und man wird zu der kinetischen Energie, welche die Elektronen durch diese Potentialschwelle mitführen (im Spezialfalle: 2 RT), noch den Zuwachs an kinetischer Energie hinzuzufügen haben, der durch den Potentialunterschied zwischen dem Potentialminimum und der Eintrittgrenzfläche entsteht. Hierbei ist allerdings die Bestimmung dieser Potentiladifferenz ein Problem für sich, da diese außer der Messung der angelegten Spannung noch die Kenntnis der Voltaspannung (s. Kap. 7) zwischen den Grenzflächen G′ und G″ von Kathode und Anode, sowie die Kenntnis des Potentialschwellenwertes $(\varphi_m' - \varphi_g')$ an der Kathode erfordert. Wenn Zusammenstöße mit Gasmolekülen in Frage kommen, kompliziert sich natürlich das Problem noch weiterhin außerordentlich.

Eine experimentelle Bestimmung der Eintrittswärme von Elektronen in verschiedene Metalle im Hochvakuum wurde bisher nur von O. W. Richardson und H. L. Cooke[1]) durchgeführt. Als Elektronenauffänger, dessen Temperaturänderung zu bestimmen war, diente dabei ein dünner Draht des betreffenden Materials, der auf einem Glasrähmchen aufgewickelt war und ähnlich wie in Fig. 16 und 17 in einem Zweig einer Wheatstoneschen Brücke lag. Die Elektronen wurden von einem Osmiumdraht, der möglichst dicht an dem Drahtgitter lag, emittiert. Da die Verfasser die Voltaspannung zwischen Kathode und Anode nicht berücksichtigten, erhielten sie einen vom Material unabhängigen Wert der Eintrittswärme, der wahrscheinlich wegen der Gasreste, die mit den damaligen Hilfsmitteln nicht besser zu entfernen waren, zwischen 4,5—7,5 Volt schwankte.

Die Erwärmung, welche die Anode durch den Eintritt von Elektronen bei Glimmentladungen erfährt, wurde von verschiedenen Seiten untersucht[2]). Es stellte sich dabei heraus, daß diese Erwärmung, solange

---

[1]) O. W. Richardson u. H. L. Cooke, Phil. Mag. 20, 173. 1910 u. 21, 404. 1911.

[2]) G. Holst u. E. Oisterhuis, Physika, 4, 375. 1924. F. M. Penning, Physika 5, 211. 1925. J. v. Issendorf, Wiss. Veröff. d. Siem. Konz. 4, 24. 1925.



an der Anodenoberfläche keine Leuchterscheinungen auftreten, einer Elektronengeschwindigkeit von 4,5—7 Volt, also tatsächlich der Eintrittsarbeit der Elektronen in das Metall entspricht. Während aber im Hochvakuum unter geeigneten Versuchsbedingungen alle Verhältnisse sehr übersichtlich sind, müssen in gaserfüllten Räumen einigermaßen komplizierte Rechnungen (J. v. ISSENDORF a. a. O.) angestellt werden.

b) Translationswärme im Elektronengas. Der Wärmeeffekt bei quasistatischer Überführung von dn Mol Elektronen von einem Ort mit dem Potential φ' im Dampfraum nach einem Ort mit dem Potential φ'' ist deshalb von einem gewissen theoretischen Interesse, weil sein Studium geeignet ist, einige die quasistatische Elektronenaustrittswärme betreffende Fragen unter einfacheren Voraussetzungen zu klären. Nach den allgemeinen Betrachtungen aus Kap. 6, § 4, die natürlich auch für den Übergang zwischen zwei Mikrophasen M′ und M″ des Gasraumes gelten, ist die unter bestimmten äußeren Bedingungen (p′ und p″ oder V′ und V″ konstant, äußere elektrische Bedingungen gegeben) aufgenommene quasistatische Gesamtwärme bei Übergang von M′ nach M″ pro Mol gegeben durch

$$[\mathfrak{L}] = -T\frac{\partial[\mathfrak{K}]}{\partial T} = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\frac{[\mathfrak{K}]}{T}$$

(wegen der Gleichgewichtsbedingung $[\mathfrak{K}] = 0$). Nun ist der chemische Teil $\mathfrak{K}$ der Überführungsarbeit gegeben durch: $-RT\ln\frac{p''}{p'}$; $\frac{\mathfrak{K}}{T}$ ist also bei konstantem p′ und p″ von T unabhängig, ebenso aber bei konstantem V′ und V″, da sich V von p nur durch einen für beide Phasen gleichen Faktor unterscheidet. Es ist also $[\mathfrak{L}]$ in beiden Fällen einfach durch den Temperaturgang von $\frac{\mathfrak{K}_e}{T}$ oder $-\frac{F(\varphi''-\varphi')}{T}$ gegeben:

$$[\mathfrak{L}] = T^2\frac{\partial}{\partial T}\frac{F(\varphi''-\varphi')}{T} \tag{58}$$

Trotz dieser anscheinenden Homogenität zerfällt jedoch $[\mathfrak{L}]$ in ein „chemisches" und ein „elektrisches" Glied von ganz verschiedener Größenordnung. Das chemische Glied $-F(\varphi''-\varphi')$ entspricht wegen $(\mathfrak{K}+\mathfrak{K}_e) = 0$, $\mathfrak{K} = -\mathfrak{K}_e = F(\varphi''-\varphi')$ und $\mathfrak{K}_{(\text{ideales Gas})} = -L_{(\text{id. Gas})}$ der Wärmeaufnahme durch Konzentrationsänderung $RT\ln\frac{c''}{c'}$ oder $RT\ln\frac{p''}{p'}$. Dagegen bedeutet das beim Ausdifferenzieren

von (58) übrigbleibende Restglied $T \frac{\partial}{\partial T} F(\varphi'' - \varphi')$ nach den allgemeinen Beziehungen (Kap. 3, § 2) die elektrische Wärme $\mathfrak{L}_e$, die durch Rückwirkung der Ladungsverschiebung auf die elektrischen Eigenschaften der Umgebung (bei gegebenen äußeren Bedingungen) zustande kommt.

Diese Bilanz gibt zugleich die Wärmebilanz der ursprünglichen RICHARDSONschen Emissionstheorie wieder, nach der die Elektronen auch im Metallinnern im Gaszustand angenommen werden und sich nur durch ein gemeinsames elektrostatisches Potential von den Elektronen des Außenraumes unterscheiden.

c) Verdampfung positiver oder negativer Ionen. Die quasistatische Verdampfung positiv oder negativ geladener Materie gehorcht, soweit wirklich von einem Gleichgewicht mit dem Innern des betreffenden Körpers gesprochen werden kann, genau den entsprechenden Beziehungen, die wir für Elektronen ermittelten. Es ist z. B. für die Verdampfung bei konstantem Volumen

$$[\mathfrak{L}]_{(v)} = - T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{[\mathfrak{K}]}{T} + \frac{3}{2} R T,$$

wobei

$$[\mathfrak{K}] = \mu_i^{(g)} - \mu - \varepsilon(\varphi - \Phi).$$

Verdampfen die geladenen Teilchen mehratomig, so kommt hierbei also noch die Temperaturabhängigkeit von $\mu_i^{(g)}$ durch Rotation und Oszillation der gebildeten Moleküle in Frage; bei einatomigen Ionen bei höheren Temperaturen wenigstens etwaige Anregungen von Elektronensprüngen. Natürlich gilt (mit $\varepsilon = 0$) dieselbe Formel auch für die Verdampfung neutraler Teilchen. Der Temperaturgang von μ läßt sich nach Kap. 3, § 4 allgemein durch die partiellen spezifischen Wärmen ausdrücken, die allerdings für elektrisch geladene Teilchen nicht direkt meßbar sind.

Bei der stationären Verdampfung von Ionen sind solche Fälle zu unterscheiden, wo außer den Ionen nur noch Elektronen am Aufbau des Glühkörpers beteiligt sind (Metalle), und solche in denen verschiedene Ionenarten vorhanden sind. Die stationäre Verdampfung positiver Ionen aus Metallen, sofern sie sich als reiner Effekt beobachten läßt (Kap. 5, § 4), wird zu keiner chemischen Veränderung der Glühoberfläche gegenüber dem statischen Zustand führen, da die Elektronen immer sofort nachgeliefert werden. Für die hierbei auftretende stationäre Verdampfungswärme $\mathfrak{L}'$ der positiven Ionen werden entsprechende Unterschiede gegen $[\mathfrak{L}]$ in Frage kommen wie bei den Elektronen;

also im Gas: weggeführte kinetische Energie (bei quasiebenen Anordnungen 2RT statt $\frac{3}{2}$ oder $\frac{5}{2}$ RT), und für das Innere des Metalls, da hier die Leitung praktisch ausschließlich durch Elektronen bewirkt wird, der Unterschied der quasistatisch und stationär zugeführten Elektronenenergie mit umgekehrten Vorzeichen, wie bei der Elektronenverdampfung. Für die Verdampfung neutraler Teilchen, falls diese vollständig weggeführt werden, kommt natürlich kein Elektronenglied, sondern nur das Glied 2RT gegenüber $\frac{3}{2}$ oder $\frac{5}{2}$ RT als Unterschied der quasistatischen und stationären Verdampfungswärme in Frage. Für die stationäre Verdampfung materieller geladener oder neutraler Teilchen aus Mehrkomponentensystemen (heteropolaren Salzen, Oxyden, Lösungen usw.) kommen verschiedene Komplikationen in der Oberflächenzusammensetzung gegenüber den quasistatischen Fällen in Frage, auf die wir später (Kap. 9) kurz eingehen. Wärmeeffekte sind hier ausgenommen bei Oxyden wohl noch kaum beobachtet.

d) Wärmeeffekte bei Gasionisation an Oberflächen. Wir betrachten zunächst den in Kap. 5, § 7 besprochenen Fall, wo eine bestimmte Art von Gasmolekülen (z. B. Cs-Dampf) auf eine Oberfläche (z. B. glühendes Wolfram) auftrifft und zum Teil ionisiert wird. Messen wir hierbei den Wärmeeffekt der Elektronenströme, so erhalten wir nur die durch eine Adsorptionsschicht an der Oberfläche und deren Einfluß auf $(\varphi - \Phi)$ veränderte Elektronenaustrittswärme. Entfernen wir dagegen die gebildeten positiven Ionen durch ein angelegtes negatives Feld, so kommt ein Wärmeeffekt zustande, in dem die Ionisierungsenergie der Gasmoleküle neben der Elektroneneintrittswärme eine Rolle spielt. Betrachten wir zunächst den quasistatischen Fall, wo ein neutrales Gasmolekül sich in ein an der Stelle φ' der Gasmikrophase M′ zurückbleibendes Ion und ein in das Innere des Metalls (Mikrophase M) eindringendes Elektron trennt. Dieser Prozeß läßt sich zerlegen in eine Ionisation innerhalb M′ und einen Elektronenübergang von M′ nach M, dessen Wärmebilanz $[\mathfrak{L}]$ wir kennen (Gleichung (53), Kap. 6, § 4). Die Reaktionswärme $\mathfrak{L}_i$ der Ionisation, die wegen $\Sigma \nu \varepsilon = 0$ keine elektrischen Glieder enthält, ist zunächst für Reaktionen bei konstantem Volumen V′ wegen $\mathfrak{K}_i = 0$ gegeben durch den Energieunterschied der entstehenden und verschwindenden Produkte pro Mol; das Mehr an kinetischer Energie ist dabei wegen der Vermehrung der Molzahlen um 1 gleich $\frac{3}{2}$ RT. Der Zuwachs an innerer Energie ist gegeben durch den Zuwachs beim absoluten Nullpunkt der Temperatur also gleich $\mathsf{F} \cdot \mathrm{I}$ und den Unterschied der Wärmeinhalte W_z pro Mol der positiven und neutralen Teilchen, da die Elektronen ja keinen temperaturabhängigen inneren Wärmeinhalt besitzen.

Also ist die Ionisationswärme $\mathfrak{L}_i = \mathsf{F} \cdot \mathrm{I} + \mathrm{W}_z^{+} - \mathrm{W}_z^{\times} + \frac{3}{2}\,\mathrm{RT}$. Die gesamte quasistatische (aufgenommene) Reaktionswärme

$$[\Lambda] = \mathfrak{L}_i - [\mathfrak{L}]$$

beträgt also schließlich, da sich das Glied $\frac{3}{2}\,\mathrm{RT}$ in $\mathfrak{L}_i$ und $[\mathfrak{L}]$ weghebt:

$$\Lambda = \mathsf{F} \cdot \mathrm{I} + \mathrm{W}_z^{+} - \mathrm{W}_z^{\times} - \mathrm{T}^2 \frac{\partial}{\partial \mathrm{T}} \frac{[\mathfrak{K}]}{\mathrm{T}}.$$

Speziell für temperaturunabhängiges $[\mathfrak{K}]$ und Einführung von $\mathsf{F} \cdot \psi^{-}$ statt $[\mathfrak{K}]$, sowie Unterschlagungen von $\mathrm{W}_z^{+} - \mathrm{W}_z^{\times}$ wird:

$$\Lambda = \mathsf{F}\,(\mathrm{I} - \psi^{-}) \qquad (59)^{1)}$$

Die entsprechende stationäre Reaktionswärme Λ' unterscheidet sich von Λ einerseits durch das Mitführungsglied der Elektronen im Metallinnern (im umgekehrten Sinne wie beim Elektronenaustritt), andererseits durch das Mitführungsglied der positiven Ionen, das bei quasiebenen Anordnungen wieder 2 RT statt $\frac{3}{2}$ RT ist. Das in $[\mathfrak{K}]$ und demnach in ψ^{-} und Λ einzusetzende Potential φ' wird gleich dem Potential am Ort der Potentialschwelle für die positiven Ionen zu setzen sein, da die an der Glühoberfläche absorbierte Wärme den ganzen Energiebedarf der Reaktion bis zum Durchgang durch die Potentialschwelle (mit der mittleren Mitführungsenergie 2 RT im ebenen Falle) decken muß. Im wesentlichen ist also auch die stationäre Umsetzungswärme durch Λ, d. h. durch die Differenz von Ionisierungsarbeit und Elektronenaustrittsarbeit gegeben. Ist die Ionisierungsarbeit größer als die Austrittsarbeit der Elektronen, so findet eine Wärmeabsorption, ist sie kleiner, so findet eine Wärmeabgabe an der Oberfläche statt. Die Komplikationen, die durch die gewöhnlichen Wärmeleitungseffekte der neutralen Molekülen, sowie etwa durch die tiefere Temperatur des betreffenden neutralen Dampfes bedingt sind, sind hierbei natürlich nicht berücksichtigt[2]).

---

[1]) Da unter den gemachten Annahmen $\mathfrak{L}_e = 0$ ist, kann die eckige Klammer um Λ fortgelassen werden.

[2]) Für den Fall einer Wärmeentwicklung an der Oberfläche (Fall $\mathrm{I} < \psi^{-}$, Cs-Dampf an reinem W, oder auch Fall $\mathrm{I} > \psi^{-}$, jedoch umgekehrter Reaktionsverlauf: Neutralisierung eines auftreffenden Gasions, z. B. an der Kathode einer Glimmentladung) ist noch weiterhin zu berücksichtigen, daß die entwickelte Energie z. T. in Form von Strahlung in den Gasraum, anstatt an die Elektrode abgegeben werden kann. Vgl. hierzu K. T. Compton und C. C. Voorhis, Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 336. 1927 und C. C. Van Voorhis, Phys. Rev. **30**, 318. 1927.

Auffallen könnte an dem durch (59) dargestellten Annäherungsgesetz, daß die Reaktionswärme des Ionisationsvorganges an einer Glühoberfläche über ψ^- bzw. $(\varphi - \Phi)$ von der gewissermaßen zufälligen Oberflächenbeschaffenheit des Glühkörpers abhängt, die z. B. durch Fremdstoffe beeinflußbar ist. Ein solcher Effekt ist in der Tat anzunehmen. Wird ψ^- durch Fremdstoffe um den Betrag $\Delta\varphi_m$, welcher der Änderung des Schwellenpotentials (relativ zu Φ) entspricht, vergrößert, so wird ψ^- um $\Delta\varphi_m$ verkleinert, also die Abkühlungswärme Λ um $\mathsf{F}\Delta\varphi_m$ vergrößert, während auf der anderen Seite (bei konstantem angelegten Potential) an der Gegenelektrode eine um $\mathsf{F}\Delta\varphi_m$ vergrößerte Wärmeentwicklung durch die auftretenden positiven Ionen auftritt, entsprechend der Vergrößerung des frei durchlaufenden Potentialfalles. Der Fremdstoffzusatz hat also nur die Wirkung, die Verteilung der Wärmeentwicklung zwischen Ionisationselektrode und Auffangelektrode zu ändern.

Man kann Gleichung (59) leicht verallgemeinern auf ganz beliebige Reaktionen, die unter stationären Bedingungen an einer Glühoberfläche stattfinden. Werden dabei alle reagierenden Stoffe und Reaktionsprodukte in neutralem Zustande heran- und fortgeführt, so tritt (abgesehen von etwaigen Erwärmungseffekten für die evtl. kälteren Reaktionsteilnehmer und den Mitführungsgliedern der kinetischen Energie) nur die Gasdissoziationswärme $\mathfrak{L}_d$ der betreffenden Reaktion auf. Die Dissoziation des molekularen H_2 in atomaren Wasserstoff an hochglühenden Wolframkathoden ist für derartige Reaktionen ein technisch bedeutsames Beispiel, ebenso der umgekehrte Vorgang der Wiedervereinigung an kälteren Oberflächen unter intensivster Wärmeentwicklung[1]). Aber auch wenn sich ein beliebiges Gemisch von elektrischen und unelektrischen Reaktionen an der Oberfläche abspielt, kann man den resultierenden Wärmeeffekt, wenn die einzelnen Wärmetönungen und der Grad des Ablaufes der verschiedenen Reaktionen bekannt ist, leicht berechnen. Zu den Reaktionswärmen der betreffenden Gasreaktion kommt nämlich einfach die Elektronenaustrittswärme $\mathsf{F}\cdot\psi^-$ (mit positivem oder negativem Vorzeichen) in demjenigen Betrag hinzu, in dem bei der betreffenden Reaktion im ganzen aus dem glühenden Metall Elektronen entnommen oder abgeführt werden. Als Spezialfall, für den das Glied $\mathsf{F}\cdot\psi^-$ verschwindet, ist hier auch die Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen, die aus einer Bogenentladung nach der Wand diffundieren, zu nennen; erfolgt diese Diffusion ambipolar, d. h. ohne resultierende positive oder negative Strömung

---

[1]) J. Langmuir, Science 62, 463. 1925.

von und nach der Wand, so ist die Wärmeentwicklung an der Wand im stationären Zustand, außer durch die kinetischen Energien der ankommenden und fortgehenden Teilchen, wesentlich durch die Ionisierungsarbeit gegeben[1]).

SIEBENTES KAPITEL.

Beziehungen zu Voltaspannung und Thermoelektrizität.

§ 1. Voltaspannung und Austrittsarbeit.

Aus dem interessanten Fragenkomplex, der sich mit den bei Berührung verschiedener Körper ausbildenden Potentialdifferenzen beschäftigt, sollen hier natürlich nur die Fragen behandelt werden, die mit der Glühemission selbst oder den zu ihrer Beschreibung eingeführten Größen μ, [$\mathfrak{R}$], ψ usw. in engstem Zusammenhang stehen.

Bekanntlich unterscheidet man verschiedene Arten solcher Potentialdifferenzen, je nachdem es sich um die Berührung von Leitern untereinander oder mit einem Nichtleiter, speziell dem Vakuum, handelt. Die Potentialdifferenz, d. h. die Differenz der Mittelwerte aller Mikropotentiale, zwischen dem Innern zweier Leiter bezeichnet man als Galvanispannung E; bei Stromlosigkeit ist diese Potentialdifferenz dieselbe für je zwei beliebige Punkte im Innern der beiden Leiter. Dagegen bezeichnet man die Potentialdifferenz, die sich zwischen den Oberflächen zweier Leiter in einem nichtleitenden Dielektrikum (Vakuum) ausbildet, als Voltaspannung V dieser beiden Leiter. Diese Potentialdifferenz ist nicht unabhängig vom Ort im Dielektrikum; da gewöhnlich elektrische Kraftlinien von der Oberfläche des einen Leiters in das Dielektrikum gehen, die im anderen Leiter endigen, hat man durch das Dielektrikum hindurch einen kontinuierlichen Abfall oder Anstieg des Potentials von dem Wert an der einen bis zum Wert an der anderen Oberfläche. Man muß also bei der Definition des Voltapotentials angeben, zwischen welchen Punkten des Dielektrikums es gemessen werden soll. Diese Angabe wird so formuliert, daß man als maßgebend die Differenz der Potentiale $(\varphi_{g_2} - \varphi_{g_1})$ zwischen den zwei Grenzflächen G_2 und G_1 ansieht, die sich außerhalb der atomaren Wirkungssphäre der Leiter, aber sonst in unmittelbarer Nähe (also in Entfernungen von $\sim 10^{-4}$ cm) der Oberfläche der Leiter im Dielektrikum (Vakuum) befinden. Es sind dies dieselben Flächen, die

[1]) J. LANGMUIR, Journ. Frankl. Inst. **196**, 751. 1923. W. SCHOTTKY u. J. v. ISSENDORFF, ZS. f. Phys. **26**, 85. 1924. Vgl. jedoch die Anmerkung auf Seite 143.



wir schon im Kap. 4, § 2 bei der Definition der normalen Austrittsarbeiten eingeführt haben. Die Bedingung, daß bei dieser Definition die Voltaspannung $V_{12} = \varphi_{g_2} - \varphi_{g_1}$ nicht mehr von der relativen Lage der beiden Leiter, von etwaigen äußeren Ladungen usw. beeinflußt wird, ist erfüllt, wenn die beiden Leiter weiter als 10^{-3} cm voneinander entfernt sind, da dann die von den Leitern in das Dielektrikum ausgehenden Feldstärken wesentlich kleiner als 10^4 Volt/cm sind, und somit nur einen untergeordneten Einfluß auf die Atomfelder und das Potential φ_g in der Grenzfläche haben.

Es läßt sich nun zeigen, daß zwischen der so definierten Voltaspannung zweier metallischer Leiter im Vakuum und den Austrittsarbeiten der beiden Leiter für Elektronen, die wir durch $[\mathfrak{K}]$ oder ψ kennzeichnen, die Beziehung besteht:

$$V_{12} = -\frac{[\mathfrak{K}_2] - [\mathfrak{K}_1]}{\mathsf{F}} = -(\psi_2 - \psi_1). \tag{60}$$

„Die Voltaspannung zweier Leiter im Vakuum ist entgegengesetzt gleich der Differenz der Austrittsarbeiten der beiden Leiter.“ Nach dieser Beziehung, die wir im folgenden ableiten werden, ist es möglich, die Voltaspannung zweier metallischer Leiter im Vakuum im Voraus anzugeben, wenn (für die betreffende Temperatur) die Sättigungsströme der beiden Leiter und damit ihre Elektronenaustrittsarbeiten bekannt sind.

Zum Beweis von (60) betrachten wir zwei Metalle (z. B. W und Th), die gemeinsam im Vakuum eingeschlossen sind, sich an einer Stelle direkt berühren und einander vielleicht als zwei Platten gegenüberstehen. Die Temperatur nehmen wir für den ganzen Vakuumraum gleich und so hoch an, daß eine merkliche Elektronenemission und ein merklicher Elektronendampfdruck über beiden Metallen vorhanden ist. Wegen des thermischen Gleichgewichts fließt natürlich kein Strom und es muß zwischen je zwei Punkten P′ und P″ des Dampfraumes die statische Gleichgewichtsbedingung

$$\mu^{(g)\prime} - \mathsf{F}\varphi' = \mu^{(g)\prime\prime} - \mathsf{F}\varphi''$$

bestehen. Werden jetzt die Punkte P′ und P″ in die Grenzflächen G_1 und G_2 gelegt, so wird

$$\varphi' = \varphi_{g_1} \text{ und } \varphi'' = \varphi_{g_2}$$

und damit

$$\mathsf{F} \cdot V_{12} = \mathsf{F}(\varphi_{g_2} - \varphi_{g_1}) = \mu^{(g)}_{g_2} - \mu^{(g)}_{g_1} \tag{60a}$$

Ferner gilt zufolge unserer Gleichgewichtsbedingung (5) auch zwischen dem Metallinnern und dem Gasraum die Beziehung

$$\mu_g^{(g)} - \mathsf{F}\varphi_{(g)} = \mu - \mathsf{F} \cdot \Phi$$

oder, noch (13)

$$\mu_g^{(g)} = \mu + \mathsf{F}(\varphi_g - \Phi) = -[\mathfrak{K}] + \mu_i^{(g)}. \tag{60b}$$

Da nun bei gleicher Temperatur der Flächen G_1 und G_2 deren $\mu_i^{(g)}$-Werte gleich sind, gilt auch nach (60a) und (60b)

$$\mu_{g_2}^{(g)} - \mu_{g_1}^{(g)} = -\{[\mathfrak{K}_2] - [\mathfrak{K}_1]\} = \mathsf{F} \cdot V_{12}$$

und daher

$$V_{12} = -(\psi_2 - \psi_1) \text{ Volt.}$$

Diese Betrachtung liefert wohl den bündigsten Beweis für die (gelegentlich heute noch angezweifelte) Existenz einer Voltaspannung zwischen zwei metallischen Leitern im Vakuum. So sicher es eine rein thermisch bedingte Elektronenemission und so sicher es Verschiedenheiten der Austrittsarbeiten bei verschiedenen Metallen gibt, so sicher existieren die Voltaspannungen im Vakuum. Ihre Höchstbeträge ergeben sich aus der Differenz der größten und kleinsten bekannten Austrittsarbeit, das ist für Metalle etwa 5 (Pt) — 1,4 (Cs) = 3,6 Volt.

Für Temperaturen, bei denen keine merklichen Elektronenemission stattfindet, hat man sich zu vergegenwärtigen, daß gleichwohl die Ursachen für die Ausbildung der Voltadifferenz ungehemmt fortbestehen, da sowohl die Potentialdifferenzen $\Phi_2 - \Phi_1$ an der direkten Berührungsstelle der Leiter, wie die weiteren Potentialdifferenzen $(\varphi_{g_2} - \Phi_2)$ und $(\varphi_{g_1} - \Phi_1)$ an den Vakuumgrenzflächen der Leiter sich ungehindert ausbilden können.

Jede Art von Verunreinigung der Oberfläche hat natürlich, wie auf $(\varphi_g - \Phi)$ (und damit auf $[\mathfrak{K}]$ oder ψ), so auch auf V einen ausschlaggebenden Einfluß. Deshalb ist es besonders bei tiefen Temperaturen, wo sich fast immer Adsorptionsschichten von Fremdstoffen auf der Oberfläche ausbilden, so schwierig, reproduzierbare Werte der Voltaspannungen zu erhalten. Natürlich umfaßt die Beziehung (60) auch den Fall, wo der Fremdstoff direkt in einer meßbar dicken Schicht aufgetragen ist. Wir kommen hierauf gleich zurück.

Von mehr platonischer Bedeutung für die Erscheinungen der Glühemission, jedoch für die theoretische Klärung wichtig, ist eine Beziehung zwischen der Galvanispannung zweier einander berührender Leiter und den chemischen Potentialen der Elektronen in den beiden Leitern. Da im Gleichgewicht für zwei Mikrophasen mit verschiedenen chemischen Potentialen im Innern der beiden Leiter die Elektronengleichgewichtsbeziehung bestehen muß:

$$\mu_1 - \mathsf{F}\Phi_1 = \mu_2 - \mathsf{F}\Phi_2$$

folgt für die Galvanispannung

$$E_{12} = \Phi_2 - \Phi_1 = \frac{1}{\mathsf{F}}(\mu_2 - \mu_1) \tag{61}$$

„Die Galvanispannung an der Berührungsstelle zweier Elektronenleiter ist durch die Differenz der chemischen Potentiale der Elektronen in beiden Leitern gegeben."

Von dieser Beziehung aus kommt man auf dem bereits angedeuteten, von Elektronendampfbetrachtungen unabhängigen Wege wieder zu Gleichung (60), indem man $(\varphi_{g_2} - \varphi_{g_1})$ aus $(\Phi_2 - \Phi_1)$ und den Doppelschichtbeträgen $(\varphi_{g_2} - \Phi_2)$ und $(\varphi_{g_1} - \Phi_1)$ zusammensetzt. Man findet dann V_{12} als Differenz der $\frac{\mu - \mathsf{F}(\varphi_g - \Phi)}{\mathsf{F}}$, die sich nur durch die (bei den Elektronen übrigens fast belanglosen und) bei der Subtraktion herausfallenden $\mu_i^{(g)}$-Glieder von den $\frac{[\mathfrak{K}]}{\mathsf{F}}$ oder ψ unterscheiden. Wir bestätigen also, daß sich unabhängig vom Elektronendampfdruck, durch das Innere der Metalle hindurch, dieselbe Voltaspannung ausbildet, wie zufolge den Gleichgewichtsbedingungen im Dampf.

Wir können jetzt den oben gestreiften Fall einer massiven Fremdschicht auf einem Stoff diskutieren, falls beide Stoffe als Elektronenleiter fungieren. Es sind hier bei der Bestimmung der Glühemission zwei gleichberechtigte Auffassungen möglich: entweder kann man die Austrittsarbeit $[\mathfrak{K}]$ als bedingt ansehen durch das chemische Potential μ des inneren Leiters und den durch elektrostatische Wirkungen bedingten gesamten Potentialsprung $(\varphi_g' - \Phi)$ zwischen der eben außerhalb des Oberflächenmaterials liegenden Grenzfläche G und dem inneren Leiter. Dann wird $[\mathfrak{K}] = \mu_i^{(g)} - \mu - \mathsf{F}(\varphi_g' - \Phi)$. Oder man kann die Emission betrachten als allein herrührend von dem äußeren Leiter, also gegeben durch dessen chemisches Potential μ' und $(\varphi_g' - \Phi')$, so daß $[\mathfrak{K}]' = \mu_i^{(g)} - \mu' - \mathsf{F}(\varphi'_g - \Phi')$. Da der Elektronendampfdruck und damit $[\mathfrak{K}]$ physikalisch eindeutig bestimmt ist, müssen beide Ausdrücke einander gleich sein. Das ist in der Tat der Fall wegen der Beziehung $\mathsf{F}(\Phi' - \Phi) = \mu' - \mu$. Man sieht also, daß eben wegen der sich passend einstellenden Galvanispannung die Eigenschaften der Unterlage in ihrer Wirkung auf $[\mathfrak{K}]$ und die Emission vollkommen herausfallen[1]).

[1]) Es ist hier an eine Experimentaluntersuchung von F. DEININGER, Ann. d. Phys. 25, 285. 1908, zu erinnern, in der die Emission eines Oxydes mit verschiedenen Metall- und Kohledrähten als Unterlage untersucht wurde. Es ergab sich, wie nach diesen Betrachtungen zu erwarten, vollständige Unabhängigkeit von der Art der Unterlage.



Unter diesen Umständen wird bei massivem Fremdstoffauftrag (z. B. Oxydschicht auf Pt) ohne Zweifel die Auffassung die sinngemäße sein, daß der Fremdstoff selbst für die Emission maßgebend ist, und nicht nur über eine elektrostatische Doppelschichtwirkung die Emission der Unterlage beeinflußt. Sinkt jedoch die Dicke der Fremdatomschicht auf atomare Größenordnung, so wird man nicht mehr annehmen dürfen, daß sich die Elektronenaffinität der dünnen Fremdstoffschicht durch ein von der Schichtdicke und der Art der Unterlage unabhängiges chemisches Potential μ' beschreiben läßt, und daß ein von der Schichtdicke unabhängiger Potentialsprung $(\varphi_g' - \Phi)$ an der äußeren Grenze der Fremdstoffschicht existiere. Speziell ist für einatomare Schichten in verschiedenen Fällen nachgewiesen[1]), daß deren Emission andere Werte als die einer homogenen Masse des betreffenden Fremdstoffes besitzt. In solchen Fällen wird es richtiger sein, die Fremdstoffbeeinflussung der Emission in der (auch bei beliebig dicken Schichten formal zulässigen) Weise zu berechnen, daß man nur die Beeinflussung des Potentialsprunges $(\varphi_g' - \Phi)$ durch die Fremdstoffschicht studiert. Sachlich ist hier natürlich von größtem Interesse, von welchem Schichtdicken an sich der Einfluß der Unterlage schon oder nicht mehr geltend macht, eine Frage, die allerdings bisher experimentell noch nicht nachgeprüft wurde.

Eine gewisse Rolle spielt der geschilderte Dualismus der Auffassungen auch in der Theorie der Emission der reinen Stoffe. Man könnte versucht sein, die Emission, entsprechend dem tatsächlichen Mechanismus, wesentlich als eine Angelegenheit der Metalloberfläche anzusehen und durch das chemische Potential μ' der Elektronen in der Metalloberfläche und einen zusätzlichen Potentialsprung $(\varphi_g - \Phi')$ zu deuten, der nur noch einen Teil des gesamten Potentialsprungs vom Metallinnern bis zur Fläche G zu enthalten brauchte. Diese, besonders in einer Arbeit von N. v. RASCHEWSKY[2]) genauer durchgeführte Auffassung, scheint uns jedoch wenig für und viel gegen sich zu haben. Soweit es überhaupt möglich ist, ein chemisches Potential der Elektronen in der Oberflächenschicht zu definieren (vgl. dazu Kap. 3), wird man es nicht als durch die energetisch-strukturelle Eigenschaft der Oberfläche eindeutig gegeben ansehen können, sondern es werden, im Gegensatz zum Innern des Leiters, Konzentrationsglieder eine erhebliche Rolle spielen. Da das Metall die Elektronen in sich hineinzuziehen strebt, haben wir die Elektronen als einen kapillarinaktiven Stoff[3]) zu

[1]) Siehe z. B., Wolfram-Thorium Problem, Kap. 8.
[2]) N. v. RASCHEWSKY, ZS. f. Phys. 35, 905. 1926.
[3]) Vgl. z. B. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 2. Aufl. S. 76.

betrachten, dessen Konzentration in der Oberfläche (in zunächst unbekannter Weise) geringer ist als im Innern. (Vgl. dazu auch die Ausführungen in Kap. 6, § 3.) Das Problem ist nicht ohne Kenntnis der elektrostatischen Wirkungen in der gesamten Oberflächenschicht (also einschließlich des inneren Potentialsprunges $\Phi' - \Phi$) zu lösen, und da wird es offenbar bedeutend rationeller sein, von vornherein die Trennung in das rein chemische Problem (μ des Metallinnern) und das chemisch-elektrostatisch bedingte Oberflächenproblem (Potentialsprung $\varphi_g - \Phi$) vorzunehmen.

§ 2. Experimentelle Bestimmung der Voltaspannung.

Wir sahen im vorigen Kapitel, daß zwischen den Oberflächen (genauer den Grenzflächen) zweier Metalle mit verschiedener Austrittsarbeit immer eine Voltaspannung besteht, die direkt gleich der Differenz der Austrittsarbeiten ist. Da nun sowohl im Raumladungs- wie im Anlaufstromgebiet, die beide erst in Kapitel 10 eingehend behandelt werden sollen, der übergehende Elektronenstrom von der Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden abhängt, muß er durch die Voltaspannung beeinflußt werden. Und zwar bewirkt diese eine parallele Verschiebung der Stromspannungskurve, da die gesamte zwischen den Elektroden wirksame Potentialdifferenz durch die Summe der angelegten äußeren Spannung und der Voltaspannung gegeben ist. Von P. LENARD[1]) ist wohl erstmalig der Gedanke ausgesprochen worden, die Stromspannungskurven zur Bestimmung der Voltaspannungen zu benutzen. Für lichtelektrische Aufladungskurven wurden solche Messungen zuerst von COMPTON[2]) und für die glühelektrischen Emissionskurven von W. SCHOTTKY[3]) ausgeführt. Fig. 18 zeigt eine glühelektrische Stromspannungscharakteristik einer ebenen Elektrodenanordnung, in welcher der gemessene Strom in

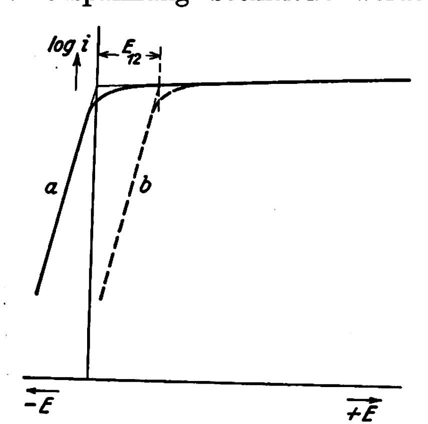


Fig. 18. Glühelektrische Stromspannungscharakteristik.

[1]) P. LENARD. Ann. d. Phys. 8, 178. 1902.

[2]) COMPTON, Phil. Mag. 23, 579. 1912.

[3]) W. SCHOTTKY, Ann. d. Phys. 44, 1011. 1914 und Verh. d. D. Phys. Ges. 16, 482. 1914.

logarithmischen Maßstab über der von außen angelegten Spannung aufgetragen ist. Dabei ist der Strom so klein angenommen, daß keine Raumladung zwischen Anode und Kathode entstehen kann. Es wird dann Sättigung erreicht, sobald beide Elektroden das gleiche Potential besitzen, da alle Elektronen durch ihre kinetische Eigenenergie, mit der sie die Glühoberfläche verlassen, zur Anode gelangen. Im Anlaufstromgebiet (bei verzögernden Spannungen) liegen alle Meßpunkte bei der logarithmischen Darstellung auf einer Geraden, da der Strom exponentiell mit steigender Gegenspannung abnimmt, während im Sättigungsgebiet der Strom bis auf eine geringe Zunahme unabhängig von der Spannung bleibt. Beide Gebiete gehen beim Fehlen der Raumladung durch einen scharfen Knick des Kurvenzuges ineinander über, wobei dieser mit der Nullachse des Koordinatensystems zusammenfällt, wenn keine Voltaspannung vorhanden ist (Kurve a) bzw. um deren Größe in das Gebiet beschleunigender und verzögernder Spannung verschoben wird, je nachdem, ob die Austrittsarbeit der Kathode kleiner oder größer als die der Anode ist (Kurve b)[1]. Bei zylindrischer Anordnung, sowie bei größeren Stromstärken mit Raumladung besitzt die Kennlinie nicht mehr diesen scharfen Knick, jedoch kann dann die Voltaspannung mit Hilfe der von W. Schottky[2] angegebenen Theorie der Anlaufstromkurven (s. Kap. 10, § 2) errechnet werden.

Durch Aufnahme solcher Kennlinien unter Auswechseln des Anoden- oder Kathodenmaterials lassen sich also die Voltaspannungen zwischen einer großen Reihe von Materialien bestimmen. Allerdings müssen die Ergebnisse, vor allem, soweit sie durch Auswechseln des Materials einer der beiden Elektroden gewonnen wurden, dabei mit großem Vorbehalt aufgenommen werden, da die Austrittsarbeit und damit auch die Voltaspannung, wie noch im Kap. 8, § 1 gezeigt wird, in so außerordentlichem Maße durch geringste Unreinigkeiten beeinflußt wird. Diese können aber bei den Messungen leicht durch Zerstäuben des Kathodenmaterials auf die Anode oder beim Öffnen des Rohres zwecks Auswechseln des Materials auch auf beide Elektroden gelangen. Im allgemeinen ist es deshalb bisher auch nur gelungen, die Verschiebung der Kennlinien im geforderten Sinne und in der geforderten Größenordnung zu zeigen. So konnte W. Schottky[2] zwischen Al-Fe, Zn-Fe und Al-Zn Voltaspannungen nachweisen, die in ihrer Größe (0,3 bis 0,9 Volt) mit den auf anderem Wege bestimmten recht gut überein-

[1] Diese Kurven müssen natürlich entweder mit einer Äquipotentialkathode oder zur Vermeidung des Spannungsabfalles im Glühdraht mit den im Kap. 10 gezeigten Hilfsmitteln aufgenommen werden.

[2] W. Schottky, Ann. d. Phys. 44, 1011. 1914.

stimmten, und H. ROTHE[1]) fand bei technischen Verstärkerröhren mit Oxydkathode und Nickelanode Voltaspannungen bis zu 2,6 Volt. Es ist aber bisher noch nicht versucht worden, auf diesem Wege die Austrittsarbeit eines Materials, z. B. der Anode, unter Zugrundelegen der bekannten Austrittsarbeit der Kathode zu bestimmen. Eine sehr genaue Bestimmung wird wohl auf diesem Wege auch kaum möglich sein, da neben der äußeren Spannung und der Voltaspannung noch die Potentialdifferenz im Temperaturgefälle des Glühdrahtes, über die wir nur sehr geringe Kenntnisse besitzen, berücksichtigt werden müßte. Es scheint für solche Versuche eine von H. LANGE[2]) entwickelte Methode geeignet zu sein, bei der die Voltaspannung zwischen Gitter und Anode einer Dreielektrodenröhre aus der Verteilung des Emissionsstromes bestimmt wird. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß das Verhältnis der an das Gitter und an die Anoden fließenden Ströme — die Stromverteilung $\frac{i_g}{i_a}$ — nur abhängig ist von dem Spannungsverhältnis $\frac{E_g}{E_a}$. Hält man ein $\frac{E_g}{E_a}$ konstant (um den Einfluß der Elektronenanfangsgeschwindigkeiten und des Spannungsabfalls im Glühdraht auszuschalten, wird $\frac{E_g}{E_a} = 1$ gewählt), so muß daher auch $\frac{i_g}{i_a}$ konstant bleiben, unabhängig von den Absolutwerten der Spannungen. Da zwischen Glühdraht und Gitter bzw. Anode meist Voltaspannungen bestehen, gilt dies besonders bei kleinen Absolutwerten der Spannungen jedoch nur dann, wenn diese um die Werte der Voltaspannungen gegen die Glühkathode korrigiert werden, d. h. wenn $\frac{E_g + V_g}{E_a + V_a} = 1$ oder $E_g = E_a + V_{ag}$ ist, wobei V_{ag} die Voltaspannung zwischen Gitter und Anode bedeutet. Auf Grund dieser Beziehung läßt sich die Größe von V_{ag} experimentell mit großer Genauigkeit bestimmen, da vor allem die Potentialdifferenz im Temperaturgefälle des Glühdrahtes bei dieser Meßmethode eliminiert ist.

Mit Hilfe der Messungen von Voltaspannungen ist es vielleicht auch möglich, die schon öfters hervorgehobene Frage der Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit zu beantworten. Ein entsprechender Versuch wurde bereits von H. ROTHE[3]) unternommen, indem durch Aufnahme der Emissionskennlinie nach Fig. 18 die Voltaspannung

---

[1]) H. ROTHE, ZS. f. techn. Phys. 6, 633. 1925.
[2]) H. LANGE, Diss. Dresden 1927.
[3]) H. ROTHE, ZS. f. techn. Phys. 6, 633. 1925.

zwischen einer als Anode dienenden Platinspirale und einem in deren Achse liegenden Platindraht konstanter Temperatur und Emission als Funktion der Anodentemperatur bestimmt wurde. Es ließ sich dabei wohl zwischen kaltem und heißem Platin ($T \sim 1500^0$ C) eine Voltaspannung von $\sim 0{,}2$ V feststellen, der zufolge heißes Platin eine größere Austrittsarbeit als kaltes besitzt. Dieses Ergebnis ist jedoch nicht streng zu verwerten, da in dieser Zahl die unbekannte Potentialdifferenz des Temperaturgefälles enthalten ist. Ferner hätten zweckmäßig gleichzeitig die Emissionskonstanten der Anodenspirale durch Emissionsmessungen bestimmt werden müssen, um nachprüfen zu können, ob die Konstante $\mathfrak{A}$ (Kap. 4, § 8) der Emissionsgleichung tatsächlich in diesem Sinne von dem theoretischen Wert abweicht. Es bietet jedoch bei besserer Ausgestaltung dieser Weg der Messung von Voltaspannungen als Funktion der Temperatur z. Z. wohl die einzige Möglichkeit der Nachprüfung der Gültigkeit unserer Emissionsgleichung und unserer Erklärung der beobachteten Abweichung der Konstanten $\mathfrak{A}$ vom theoretischen Wert. Es müssen allerdings bei solchen Versuchen Wege gefunden werden, um die Potentialdifferenz im Temperaturgefälle zu eliminieren. Prinzipiell ist das dadurch möglich, daß die Voltaspannung zwischen zwei miteinander in Berührung stehenden gleich erhitzten Metallen als Funktion der Temperatur gemessen wird; dadurch erhält man wenigstens eine sichere Kontrollmöglichkeit der Aussagen über Differenzen von Austrittsarbeiten. Ist das eine Metall Wolfram und nimmt man hier die Konstanz der Austrittsarbeit als erwiesen an, so liefern solche Messungen direkt eine zweite Methode zur Bestimmung des Temperaturganges der Austrittsarbeit des anderen Stoffes. Eine bequeme Ausführungsform derartiger Versuche würde die sein, daß man einem emittierenden Draht zwei gleich temperierte Wolframdrähte gegenüberstellt, von denen der eine mit einem dünnen Überzug des zu untersuchenden Materials (evtl. auch in einatomarer Schicht: Th, Cs, O) bedeckt ist[1]).

§ 3. Voltaspannung und positive Emission.

Besteht für die Emission, den Dampfdruck und die Austrittsarbeit positiver Ionen von zwei im Temperaturgleichgewicht einander gegenüberstehenden Metallen eine entsprechende Beziehung zur Voltaspannung wie für die Elektronen? Diese Frage ist im allgemeinen schon deshalb zu verneinen, weil für die neutralen Atome und damit

[1]) Über eine andere sehr genaue Methode zur Messung von Voltaspannungen, sowie die Ausführung dieser oben vorgeschlagenen Versuche wird in nächster Zeit von einem der Verfasser berichtet werden.



auch für die positiven Ionen zweier verschiedenartiger Leitermetalle kein Gleichgewicht besteht. Sobald also die Temperatur so hoch gesteigert wird, daß die Teilchen beider Metalle sich in neutraler oder geladener Form auf der anderen Fläche niederschlagen können, werden an den Oberflächen komplizierte, zeitlich veränderliche Erscheinungen auftreten, bei denen vor allem auch die Diffusionsgeschwindigkeit der Fremdteilchen in das Metall hinein eine Rolle spielen wird.

Es sind aber bekanntlich doch Fälle denkbar, in denen zwischen zwei verschieden flüssigen oder festen metallischen Phasen Gleichgewicht für alle neutralen Teilchen besteht. Da für die leicht beweglichen Elektronen ohnehin Gleichgewicht besteht, gilt dasselbe dann auch für die positiven Ionen. Solche Fälle sind: die Koexistenz zweier verschiedener Phasen eines reinen Metalles (vgl. Kap. 6, § 6), aber auch die Koexistenz zweier flüssiger oder fester Legierungen zweier Metalle, eine bekanntlich ja recht häufige Erscheinung[1]). In solchen Fällen gilt für beliebig geladene Ionen (Ladung ε) zwischen den Flächen G_1 und G_2 die allgemeine Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu_{g_2}^{(g)} - \mu_{g_1}^{(g)} = -\varepsilon(\varphi_{g_2} - \varphi_{g_1}) = -\varepsilon V_{12}$$

oder, da sich die $\mu^{(g)}$ von den $-[\mathfrak{K}]$ der betreffenden Teilchen[2]) nur durch die in beiden Fällen gleichen $\mu_i^{(g)}$ unterscheiden:

$$\varepsilon V_{12} = [\mathfrak{K}_2] - [\mathfrak{K}_1] \tag{62}$$

wovon Gleichung (60) ein Spezialfall ist.

„Falls zwischen zwei Stoffen Ionengleichgewicht herrscht, ist die Differenz der Austrittsarbeiten der betreffenden Ionen aus den beiden Stoffen gleich der Voltaspannung der beiden Stoffe, multipliziert mit dem Ladungsäquivalent der betreffenden Ionen.“

Insbesondere ist die Differenz der Austrittsarbeiten für eine (für beide Metalle gleiche) einwertige Ionenart entgegengesetzt gleich der Differenz der Austrittsarbeiten für die Elektronen. Da für eine bestimmte Ionenart $\frac{[\mathfrak{K}_2] - [\mathfrak{K}_1]}{RT} = -\ln\frac{i_2}{i_1}$ ist, folgt aus (61) auch:

$$\ln\frac{i_2}{i_1} = -\frac{\varepsilon V_{12}}{RT}. \tag{63}$$

„Das logarithmische Verhältnis der Ionensättigungsströme (gleicher Ionenarten) von zwei koexistenten Phasen ist

---

[1]) Vgl. z. B. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., Abschnitt 114. 1925.

[2]) Es handelt sich also hier im allgemeinen um die $[\mathfrak{K}]$-Werte der Ionen, nicht der Elektronen.

durch die Voltaspannung der beiden Phasen und das negative Ladungsäquivalent der Ionenart im Verhältnis zu RT gegeben."

Zwischen verschieden geladenen Teilchen (Elektronen, Ionen) besteht also, wenn die Elementarladung der Teilchen gleich ν F ist, die Beziehung:

$$\frac{1}{\nu}\ln\frac{i_2}{i_1} = \frac{1}{\nu'}\ln\frac{i_2'}{i_1'}. \tag{64}$$

Speziell für einwertig positive Ionen und Elektronen:

$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{i_1'}{i_2'}. \tag{64a}$$

Wird diese Beziehung auf zwei koexistente Phasen reiner Metalle angewandt, so gibt sie zugleich die Beziehung zwischen den Sprüngen der Emission der Ionen und Elektronen wieder, die also im entgegengesetzten Sinne verlaufen müssen, wenn der ganze Stoff einheitlich durch den Umwandlungspunkt (Schmelzpunkt) hindurch erwärmt wird. Die Gültigkeit oder Nichtgültigkeit von (64a) ist also ein Kriterium, für die reine Temperaturabhängigkeit der beobachteten Effekte. Bei den in Kap. 6, § 7 besprochenen Versuchen von Seiliger ist die Bedingung (64a) nicht erfüllt.

§ 4. Glühemission und Thermoelektrizität.

Thermoelektrische Effekte spielen im Gebiet der Glühemissionsvorgänge in verschiedener Hinsicht eine gewisse Rolle. Die thermoelektrische Potentialdifferenz im Temperaturgefälle zwischen Ende des Glühdrahtes und angrenzendem Leiter bestimmt, als Korrektur, neben der Voltaspannung das für die Kennlinie wirksame Potential (Kap. 7, § 3). Die Thomsonwärme in den Glühdrahtenden und Zuleitungsstücken sowie die Peltierwärme an der Kontaktstelle mit der Glühdrahtzuleitung bestimmt die Temperaturverteilung an dem Ende des Glühdrahtes in einer unter Umständen recht empfindlichen Weise[1]). Auf diese Effekte, die rein thermoelektrische und Wärmeleitungsfragen

[1]) Für eine Verbindung Eisen-Konstantan entspricht der Peltiereffekt etwa einem Spannungsgefälle von $\frac{1}{20}$ Volt. Allgemein spielt er in der Wärmebilanz des Glühdrahtes eine desto größere Rolle, mit je kleinerer Heizspannung und größerem Strom gearbeitet wird. Der Effekt der Thomsonwärme kann bei 2000° Temperaturunterschied auf eine ähnliche Größenanordnung ansteigen, doch sind die lokalen Temperaturänderungen wegen der Verteilung auf das ganze Gebiet des Temperaturgefälles wohl geringer.



betreffen, soll hier nicht näher eingegangen werden. Es gibt aber außerdem noch ein großes Kapitel der Thermionik, in dem versucht wird, den Temperaturgang der Elektronenaustrittsarbeiten mit thermoelektrischen Effekten in direkten Zusammenhang zu bringen. Dieses Kapitel müssen wir, als unmittelbar zur thermodynamischen Theorie der Glühemission gehörig, hier noch kurz erörtern.

Es handelt sich im wesentlichen um den Versuch, den Temperaturgang der Austrittsarbeit in Verbindung zu bringen mit der Thomsonwärme in dem betreffenden Metall. Von K. Baedecker[1]), O. W. Richardson[2]) und neuerdings von H. A. Wilson[3]) wurde versucht, eine derartige Beziehung durch die Betrachtung von Kreisprozessen abzuleiten, bei denen Elektronen aus dem Dampfraum über einem etwas kälteren Metallstück (mit dem sie im Gleichgewicht stehen) kondensiert, dann durch eine lange dünne Verbindung einem wärmeren Stück desselben Metalls zugeführt und schließlich aus diesem wieder im Gleichgewicht verdampft werden. Durch Abkühlung, Kompression und elektrische Arbeit an dem Elektronengas wird der Kreisprozeß geschlossen. Das historisch wichtige[4]) Resultat dieser Betrachtungen ist, daß Richardson aus der Kleinheit der Thomsonwärmen, allerdings unter Nichtberücksichtigung einer Temperaturveränderlichkeit des Oberflächenpotentialsprungs $(\varphi_g - \Phi)$, schon 1912 auf ein T^2-Gesetz der Emission schloß, also ein Gesetz, das konstanter Austrittsarbeit $[\mathfrak{K}]$ oder ψ im jetzigen thermodynamischen Sinne entsprechen würde. Doch erwiesen sich hinterher diese Kreisprozesse in der genauen Deutung aller auftretenden Größen und der Trennung der verschiedenen elektrischen und nichtelektrischen, quasistatischen und stationären Effekte als so schwierig und kompliziert, daß man es vorziehen wird, die gesuchten Beziehungen auf einem direkteren Wege abzuleiten. Nachdem die Elektronenemission auf das chemische Potential μ der Elektronen im Metall, sowie den Potentialsprung an der Oberfläche zurückgeführt ist, handelt es sich jetzt um die einfachere Frage, in welchem Zusammenhang die thermoelektrischen Erscheinungen mit diesen beiden Größen stehen.

Man erkennt sofort, daß der Wert und Temperaturgang des elektrostatischen Potentialsprungs $(\varphi_g - \Phi)$ an der Oberfläche mit den thermoelektrischen Effekten, die ja nur in einem stationären Stromdurchgang durch das Innere des oder der betreffenden Leiter bestehen, nicht das

[1]) K. Baedecker, Phys. ZS. 11, 809. 1910.
[2]) O. W. Richardson, Phil. Mag. (6) 23, 263. 1912; 24, 737. 1912.
[3]) H. A. Wilson, Phys. Rev. 24, 38. 1924.
[4]) Vgl. dazu O. W. Richardson, Phys. Rev. 28, 156. 1924.

Geringste zu tun haben kann[1]). Es kann also ein Zusammenhang der thermoelektrischen Größen nur mit dem Anteil μ der gesamten Austrittsarbeit bestehen, der den chemischen Potentialen der Elektronen im Metallinnern entspricht. Dieser Zusammenhang, der nun wieder eine rein thermoelektrische Angelegenheit ist, könnte ohne weiteres angegeben werden, wenn eine Theorie der Thermoelektrizität existierte, in der alle Effekte auf das chemische Potential der Elektronen in seiner Abhängigkeit vom Material und der Temperatur der Leiter zurückgeführt werden.

Leider existiert eine solche Theorie nicht, und wird in einer Form, die über gröbste Annäherungsaussagen hinausgeht, wahrscheinlich auch nie existieren, und zwar aus zwei Gründen. Der eine ist die von L. Boltzmann[2]) in ihrer oberen Begrenzung eingehend diskutierte Irreversibilität der thermoelektrischen Vorgänge, die auf der Existenz eines (von den Elektronen vermittelten) Wärmestromes im Temperaturgefälle eines Leiters beruht. Der andere ist der schon in Kap. 6, § 8 besprochene Unterschied zwischen quasistatischen und stationären Übergangswärmen (z. B. Peltierwärmen), welcher bewirkt, daß für die thermoelektrischen Effekte sicher nicht die aus den μ ableitbaren quasistatischen Arbeits- und Wärmeeffekte maßgebend sind, sondern stationäre Effekte, die mit den „Reaktionsgeschwindigkeiten" der verschiedenen Elektronen des Metalls bei elektrischen Umsetzungen (elektrischen Leitungsvorgängen) zusammenhängen. Wir sagten schon dort, daß der Begriff der „Leitungselektronen", der in einer thermodynamisch-chemischen Theorie der Thermoelektrizität zugrunde gelegt werden müßte, in Wirklichkeit kein thermodynamisch-chemischer, sondern ein reaktionskinetischer ist. Am einleuchtendsten tritt auf thermoelektrischem Gebiet dieser Umstand wohl zutage in den Ergebnissen über die thermoelektrischen Kräfte in nicht regulären Einkristallen (Zn, Cd), die im Anschluß an ältere Arbeiten von Borelius und Lindh aus dem Jahre 1916 neuerdings von O. W. Bridgman, Linder und Grüneisen und Goens[3]) gewonnen worden sind. Hiernach besteht in einer Thermokette, die aus zwei in verschiedener Richtung relativ zur Hauptachse dem Temperaturgefälle unterworfenen Stücken desselben irregulären Einkristalls zusammengesetzt ist, eine resultierende Thermokraft von der normalen Größenanordnung der thermoelektrischen Kräfte zweier verschiedener Metalle gegeneinander. Hinge die Thermokraft dieser Stoffe nur von Energie- oder Konzentrationsänderungen „der" Leitungselektronen mit der Temperatur ab,

[1]) Hierzu: W. Schottky, Verh. d. D. Phys. Ges. 17, 109. 1915.

[2]) L. Boltzmann, Wiss. Abh. III. Bd. S. 321 (1187), Leipzig. J. A. Barth, 1909.

[3]) Grüneisen u. Goens, ZS. f. Phys. 87, 278. 1926, Literatur s. dort.

so wäre ein solches Verhalten unerklärlich. Unter diesen Umständen wird man ein einigermaßen erschöpfendes Verständnis der thermoelektrischen Vorgänge mit Hilfe von chemisch-thermodynamischen Betrachtungen für ausgeschlossen halten[1]).

Mangels einer modernen Theorie der Thermoelektrizität, die diesen Erscheinungen gerecht wird, wollen wir die in der Literatur aufgestellten Beziehungen zwischen der Elektronenemission (oder den μ) und der Thomsonwärme unter der (in Wirklichkeit sicher nicht erfüllten) Annahme ableiten, unter der das ohne innere Widersprüche möglich ist, nämlich der Annahme, daß die Leitungselektronen sich im Metall auf einem durchaus gleichen, mit der Temperatur aber variierenden Energieniveau befinden, während für die auf anderem Energieniveau befindlichen „gebundenen" Elektronen keine Verschiebungen durch Leitung in Frage kommen. Unter diesen Umständen verschwindet der Unterschied von quasistatischen und stationären Verschiebungen und es läßt sich ferner die Bedingung der reversiblen Verschiebbarkeit der Leitungselektronen, d. h. des elektrisch-chemischen Gleichgewichts für die Elektronen im Temperaturgefälle in einer von W. Schottky[2]) kürzlich mitgeteilten Form angeben. Ist diese Bedingung erfüllt, so werden auch die Wärmeeffekte beim Durchgang (unendlich) kleiner Ströme reversibel sein, und es ist möglich, die Thomsonwärme aus dem Entropieunterschied der Elektronen in den benachbarten Metallstücken T und T + d T nach der Formel zu berechnen:

$$-\mathsf{F} \cdot \sigma = \mathrm{T} \left(\frac{\partial}{\partial \mathrm{n}} \mathrm{S}_{(\mathrm{T}+\mathrm{dT})} - \frac{\partial}{\partial \mathrm{n}} \mathrm{S}_{\mathrm{T}} \right) = \mathrm{T} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dT}} \frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \mathrm{n}}.$$

S Entropie der betrachteten Metallstücke, n Zahl der darin enthaltenen Leitungselektronen.) Nun ist $\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \mathrm{n}}$ bei konstantem p, ebenso wie S, außer von T nur noch von der relativen Zahl $\mathrm{x} = \frac{\mathrm{n}}{\mathrm{N}}$ der Leitungs-

[1]) Man wird diese Erwägungen auch gegenüber den Untersuchungen von W. Schottky, ZS. f. Phys. 34, 645, § 14—16, sowie zwei Arbeiten von J. A. Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 552 u. 1482. 1926, geltend machen müssen, die im übrigen der hier gestellten Aufgabe einer chemischen Thermodynamik der thermoelektrischen Vorgänge am nächsten kommen.

[2]) W. Schottky, ZS. f. Phys. 34, 645. § 14—15. Die dort angegebene Bedingung $\varepsilon \, \partial \, \Phi = \frac{\partial \mu}{\partial \mathrm{n}} \partial \mathrm{n}$ versagt, wenn verschiedene Sorten $\mathrm{n}_1 \ldots \mathrm{n}_i$ von Leitungselektronen vorhanden sind, da die Verteilung der n_i durch die Temperatur bestimmt ist, mithin zu jeder Sorte ein besonderes $\partial \, \Phi_i$ gehören müßte. Jede Verschiebung von Leitungselektronen im Temperaturgefälle enthält dann notwendig einen irreversiblen Anteil.



elektronen in den Metallstücken (N Zahl der Atome) abhängig; man kann also setzen:

$$T\frac{d}{dT}\frac{\partial S}{\partial n} = T\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial S}{\partial n} + T\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial S}{\partial n}\cdot\frac{dx}{dT} = \frac{\partial C_p}{\partial n} + T\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial \mu}{\partial x}\cdot\frac{dx}{dT}$$

Mithin wird:

$$-\mathsf{F}\cdot\sigma = \frac{\partial C_p}{\partial n} + T\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial \mu}{\partial x}\frac{dx}{dT} \tag{65}$$

Hieraus wird man schließen, daß, wenn keine Konzentrationsänderung der Leitungselektronen mit der Temperatur eintritt, die Thomsonwärme gleich der für den Temperaturgang von μ nach Gleichung 7a, Kap. 3, § 3 maßgebenden Größe $\frac{\partial C_p}{\partial n}$ ist; man wird dann zur experimentellen Bestimmung von $\frac{\partial C_p}{\partial n}$ Messungen der Thomsonwärme gelten lassen. Es ist wahrscheinlich, daß diese Messungen die richtige Größenanordnung des wahren $\frac{\partial C_p}{\partial n}$ liefern (Ergebnis: $\frac{\partial C_p}{\partial n} <$ oder $\ll R$), in Übereinstimmung mit den andersartigen Abschätzungen des Kap. 6, § 2. Die Unzulänglichkeit der gemachten Voraussetzungen erhellt jedoch sogleich, wenn man versucht, etwas über die in Wirklichkeit vorhandene Konzentration x der Leitungselektronen in Abhängigkeit von der Temperatur auszusagen. Man würde nach unseren Voraussetzungen annehmen, daß x nur dadurch verändert werden könnte, daß die Gesamtmenge der Elektronen in dem betreffenden Metallstück vermehrt oder vermindert würde; dann würde man mit ziemlicher Sicherheit schließen können, daß x von der Temperatur unabhängig und so groß ist, daß gerade keine Raumladungen auftreten, denn sonst wären die Thermokräfte, Thomsonwärmen usw., entgegen der Beobachtung von der Größe und Form der Leiter abhängig. Die Annahme $x = \text{const}$, die $-\sigma = \frac{\partial C_p}{\partial n}$, zugleich aber $\partial \Phi$ im Temperaturgefälle gleich Null liefern würde, steht nun aber in den beiden genannten Folgerungen in stärkstem Widerspruch mit den Beobachtungen irregulärer Kristalle; hier muß nämlich σ (soweit es aus der Annahme der Reversibilität des Kreisprozesses nach den THOMSONschen Beziehungen zu berechnen ist) von der Richtung des Temperaturgefälles zu der Hauptachse abhängig sein, und ferner kann man sicher sagen[1]),

[1]) Man schließt das aus der Existenz einer resultierenden Thermokraft solcher Ketten wie Zn || Zn ⊥. Eine Galvanispannung an „Lötstellen“ kann wegen der



daß die Thermokraft (von der gewöhnlichen Größenordnung) hier ihren Sitz im Temperaturgefälle hat, so daß $\frac{dx}{dT}$ hier unmöglich gleich Null sein könnte. Man wird also zugeben müssen, daß es bei dem jetzigen Stand der Theorie unmöglich ist, bestimmte Aussagen über den Zusammenhang von Thomsonwärme und den Temperaturgang von μ, speziell der Größe $\frac{\partial C_p}{\partial n} = -T \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}$ zu machen; das einzige, was man mit einiger Sicherheit behaupten kann, ist wohl, daß ein naher und exakter Zusammenhang n i c h t besteht.

Achtes Kapitel.

Fremdatome an der Oberfläche.

§ 1. Die Dipoltheorie, Besetzungszahl und Austrittsarbeit.

Bei den bisherigen Betrachtungen der Elektronenemission hatten wir uns auf reine metallische Oberflächen beschränkt und dabei gesehen, daß sich deren Austrittsarbeit hauptsächlich aus einem chemischen und einem elektrischen Anteil zusammensetzt. Über die Größe der elektrischen Doppelschicht an der Grenze Metall-Vakuum, die dem elektrischen Anteil entspricht, konnte dabei allerdings auf Grund theoretischer Überlegungen weder der Größe noch dem Vorzeichen nach Sicheres ausgesagt werden, und auch den Messungen ist stets nur die Summe beider Glieder zugänglich. In der Hauptsache ist es das Verdienst von J. Langmuir und seiner Schule, aus der die meisten der folgenden Arbeiten hervorgegangen sind, gezeigt zu haben, daß die Größe der elektrischen Doppelschicht und damit auch die gesamte Austrittsarbeit durch eine Schicht von Fremdatomen auf der Oberfläche von Metallen weitgehend verändert werden kann, und daß sich durch Untersuchung der Elektronenemission von reinen und bedeckten Oberflächen über die Größe und Art der eingetretenen Veränderung recht detaillierte Schlüsse ziehen lassen. Die im folgenden angestellten Betrachtungen beziehen sich hauptsächlich auf die Emission von Elektronen, und nur in wenigen Fällen, in denen dies dann besonders hervorgehoben wird, muß auch nochmals auf die Verdampfung von neutralen und ionisierten Atomen eingegangen werden.

---

völligen Gleichartigkeit des inneren Zustandes der „beiden Metalle" hier unmöglich auftreten, also muß die resultierende Thermokraft ihren Sitz im Temperaturgefälle haben.



Die Ursache der Anlagerung von Fremdatomen auf Oberflächen, durch welche die Emission von Elektronen so stark beeinfluß wird, kann verschiedener Art sein. Es gibt Fälle, in denen diese Fremdatome aus dem Innern der Kathode an die Oberfläche diffundieren und dort adsorbiert bleiben, wie z. B. beim Wolfram-Thorium-Problem, während in anderen die Fremdatome von außen aus dem Gasraum auf die Oberflächen auftreffen und die Schicht bilden, wie bei Wolframglühdrähten in Caesium oder ähnlichen Dämpfen. In allen diesen Fällen aber müssen wir als Grund für das Verweilen der Fremdatome an der Oberfläche atomare Anziehungskräfte ansehen, die nur ein Teil der Atome durch ihre Eigenenergie überwinden kann. Je nach der Kathodentemperatur wird sich daher eine gewisse Bedeckung der Oberfläche einstellen, die durch das Gleichgewicht zwischen der Zahl der verdampfenden und neu hingelangenden Atome gegeben ist. So können, wie schon früher (Kap. 5, § 7) gezeigt wurde, die Atomfelder des Wolframs einem Cs-Atom, das auf eine Wolframfläche auftrifft, ein Valenzelektron entreißen oder dieses zum mindesten stärker in den Metallverband hineinziehen, so daß eine Deformation in der Elektronenbahn des Cs-Atoms eintritt, die um so intensiver wird, je größer die Elektronenaffinität der Unterlage ist. Nur bei hohen Kathodentemperaturen vermögen alle Fremdatome diese atomaren Anziehungskräfte zu überwinden und wieder zu verdampfen, was entweder in neutraler Form oder, wie wir bei der Ionisierung des Cs-Dampfes sahen, unter Zurücklassung eines Valenzelektrons in Form von Ionen geschehen kann. Bei tieferen Temperaturen hingegen wird sich eine Adsorptionsschicht ausbilden, deren Dichte von den Bindungskräften und der Temperatur abhängt. Das Wesentliche für unsere ganzen weiteren Betrachtungen ist nun, daß diese adsorbierten Fremdatome wegen der im allgemeinen verschiedenen Anziehung der Unterlage auf ihre positiv oder negativ geladenen Teile mehr oder weniger ausgeprägte elektrische Dipole darstellen werden, die im Falle des Cs auf Wolfram mit der positiven Seite nach außen gerichtet sind. Es können sich aber auch Dipole mit der negativen Ladung nach außen bilden, wenn das Fremdatom die Tendenz hat, Elektronen an sich anzulagern, wie z. B. die elektronegativen Sauerstoffatome. Im ersten Fall wird die Elektronen-Austrittsarbeit erniedrigt, im zweiten erhöht.

Betrachten wir eine Kathodenfläche mit der Bedeckung N, wobei N die mittlere Zahl der Fremdatome pro cm^2 ist. Es könnte zunächst scheinen, als ob jede Stelle, an der z. B. ein die Austrittsarbeit erniedrigendes Fremdatom lagert, für die Emission wie eine geöffnete Schleuse wirkt, so daß von diesem Punkt eine vergrößerte Emission von Elektronen ausgehen würde, entsprechend der durch

das Dipolfeld hervorgerufenen örtlichen Verringerung der Atom- und Bildkraftfelder. Der Emissionsstrom müßte dann direkt proportional mit N zunehmen. Diese Vorstellung kann jedoch nicht richtig sein. Gehen wir nämlich von der in Kap. 6, § 3 erbrachten Vorstellung aus, daß die Fremdatome die Austrittsarbeit durch Veränderung des elektrischen Potentialsprungs $(\varphi - \Phi)$ an der Oberfläche beeinflussen, so läßt sich zeigen, daß bei normalen äußeren Feldern, die den Verlauf der Atomfelder praktisch noch nicht beeinflussen, dieser Potentialsprung nicht nur von der Zahl der Dipole abhängt, die direkt an dieser Stelle vorhanden sind, sondern auch von der Fremdatombesetzung der ganzen Umgebung. Selbst wenn die Potentialschwelle φ_m (s. Fig. 1), wie es bei nicht extrapolierten Sättigungsstrommessungen der Fall ist (s. Kap. 4, § 7), nur etwa $5 \cdot 10^{-6}$ cm, d. h. etwa 200 Atomabstände a entfernt liegt, wirken zur Bestimmung des Schwellenpotentials im allgemeinen immer noch die in der Umgebung des betrachteten Punktes liegenden $200^2 = 40000$ Gitterplätze der Metalloberfläche mit. Unter diesen Umständen wird man bei der Berechnung des Einflusses der Fremdatomdipole auf das Potential φ_m eine im Mittel gleichmäßige Verteilung der Dipole annehmen dürfen. Das Potential der Schwellenfläche wird also auch bei diskontinuierlicher Verteilung der Dipolladungen ebenso groß sein, als wenn diese auf der Oberfläche gleichmäßig verrieben wären und eine homogene Doppelschicht bilden würden[1]).

Es kommt nun nicht darauf an, φ_m selbst zu berechnen, sondern die durch die Fremdatome bewirkte Änderung des gesamten Potentialsprungs $(\varphi_m - \Phi)$. Dürften wir die Fremdatomschicht nach dem Metallinnern hin ebenso wie nach außen einfach durch eine elektrische Doppelschicht mit dem Moment p ersetzen, so wäre die dadurch bewirkte Änderung $\Delta \varphi_m$ des Potentialsprungs $(\varphi_m - \Phi)$ nach der Theorie der elektrischen Doppelschichten[2]) einfach durch $\Delta \varphi_m = 4\pi p = 4\pi N \cdot \mathfrak{p}$ gegeben, wobei N die Zahl der einzelnen Dipole mit dem (evtl. mittleren) Moment $\mathfrak{p}$ bedeutet. Es ist jedoch rationeller hier

$$\Delta \varphi_m = 2\pi N \cdot \mathfrak{p} \tag{66}$$

zu setzen, da nach der Metallseite hin der einzelne Dipol wegen der Influenzeffekte (die übrigens auch das nach außen wirksame Moment mitbestimmen), keine Feldwirkung ausübt. Doch hat die genauere Definition von $\mathfrak{p}$, um die es sich bei dieser Frage handelt, keinen Einfluß

---

1) S. W. Schottky, ZS. f. Phys. 18, 872. 1914.

2) S. z. B. M. Planck, Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus 1922, S. 63.



auf die weiteren Betrachtungen. Es genügt aus (66) die Tatsache zu entnehmen, daß $\Delta \varphi_m$ sich aus den irgendwie definierten Einzelbeträgen der verschiedenen Dipole additiv zusammensetzt.

Das Vorzeichen und die Größe von $\mathfrak{p}$ wäre bei „wörtlicher" Auffassung von $\mathfrak{p}$ durch das Produkt $e \cdot \partial$ bestimmt, wobei ∂ die Entfernung der Schwerpunkte der durch das Fremdatom bewirkten positiven oder negativen Zusatzladungen[1]) und e die Größe der nach außen verschobenen Zusatzladung (nach Größe und Vorzeichen) bedeutet.

Es ist nun zweckmäßiger, an Stelle der Besetzungsdichte N, die prozentuale Bedeckung Θ und die Zahl N_0 von Fremdatomen einzuführen, welche die Zahl der Fremdatome bei vollständiger einatomarer Bedeckung der Glühoberfläche angibt. Dabei ist es nicht notwendig, daß N_0 mit der Zahl der Oberflächenatome des Kathodenmaterials übereinstimmt, sondern es kann je nach dem Volumen der Fremdatome bei vollkommener Bedeckung erst auf zwei oder mehr Oberflächenatome ein Fremdatom kommen. Wir erhalten dann aus (66)

$$\Delta \varphi_m = 2 \pi \mathfrak{p} N_0 \Theta \text{ Volt} \tag{66a}$$

Nehmen wir jetzt zuerst einmal an, daß die Stärke der einzelnen Dipole von der Dichte der Besetzung unabhängig ist — eine Annahme, die später noch zu diskutieren bleibt —, so muß sich nach (66a) der zusätzliche Potentialsprung $\Delta \varphi_m$ und damit auch im gleichen Maße die Austrittsarbeit der betreffenden Glühoberfläche proportional mit der Besetzung Θ ändern. Unter Zusammenfassung der in (66a) konstanten Glieder zu C (das außerdem noch die Faradaykonstante F und die Gaskonstante R enthält) können wir daher schreiben:

$$b_\Theta = b + C\Theta \tag{67}$$

wobei das Vorzeichen der Konstanten C von der Lage der Dipole abhängt, je nachdem, ob diese den positiven oder negativen Pol nach außen kehren. Unsere Emissionsgleichung nimmt dann die Form an:

$$i_\Theta = A\, T^2 e^{-\frac{b + C\Theta}{T}}. \tag{68}$$

Wir sehen also, daß der Emissionsstrom nicht proportional, sondern exponentiell mit Θ zunimmt. Durch Strommessungen bei einer bestimmten Prüftemperatur ist es hiernach leicht möglich, den Wert von Θ experimentell zu bestimmen, wenn die Sättigungsströme bei

[1]) Es handelt sich hierbei, falls wir $\mathfrak{p}$ nach (66) definieren, um die Ladungen, die nach außen dieselbe Wirkung ausüben würden wie das wirkliche Fremdatom.

der gleichen Temperatur für $\Theta = 1$ und $\Theta = 0$ bekannt sind. Denn aus (68) kann abgeleitet werden:

$$\ln i_{s\Theta} \approx \frac{b + C\Theta}{T}, \tag{69}$$

ebenso für zwei beliebige Werte von Θ

$$\ln i_{\Theta'} - \ln i_{\Theta} = \text{const}\,(\Theta' - \Theta).$$

Die Differenz der Stromlogarithmen ist also proportional der Differenz der Besetzungsdichte. Bezeichnen wir jetzt mit i_0 den Sättigungsstrom der reinen Unterlage ($\Theta = 0$), mit i_Θ den bei einer beliebigen zwischen 0 und 1 liegenden Bedeckung Θ und mit i_1 den Strom bei der Besetzung $\Theta = 1$, so gilt nach (69) ebenso:

$$\ln i_\Theta = \ln i_0 + \text{const} \cdot \Theta$$
$$\ln i_1 = \ln i_0 + \text{const} \cdot 1,$$

woraus sich durch Kombination

$$\Theta = \frac{\ln i_\Theta - \ln i_0}{\ln i_1 - \ln i_0} \tag{70}$$

ergibt. Wie weit diese Beziehung, die dem Zusammenhang (69) zwischen Austrittsarbeit und Besetzungsdichte entspricht, experimentell gesichert ist, werden wir in den folgenden Paragraphen sehen.

Es zeigt sich nun weiter bei dem Versuch einer Bestimmung der Austrittsarbeiten aus dem Temperaturgang der Emission bedeckter Oberflächen (Θ muß natürlich während jeder Versuchsreihe konstant sein), daß in vielen Fällen der graphisch bestimmte Wert von $\mathfrak{A}$ ganz bedeutend von der theoretischen Größe abweicht und übrigens ebenso wie die Austrittsarbeit von Θ abhängig ist. Wir werden dies entsprechend den Betrachtungen früherer Kapitel[1]) durch eine in erster Näherung lineare Temperaturabhängigkeit des Doppelschichtpotentialsprunges erklären können, so daß Gleichung (67) allgemeiner lauten muß:

$$b_\Theta = b + \Theta\,(C_0 + \beta T), \tag{71}$$

wobei β den Temperaturkoeffizienten der Doppelschicht bei konstanter Besetzungszahl bedeutet, während für die Unterlage eine temperaturunabhängige Austrittsarbeit angenommen ist, wie dies ja auch z. B.

[1]) Anm. bei der Korrektur. Falls sich die in der Anmerkung Kap. 4, § 5 besprochene NORDHEIMsche Hypothese einer extrem starken Elektronenflexion atomar bedeckter Oberflächen bestätigen sollte, was wir vorläufig nicht für sehr wahrscheinlich halten, wäre in den folgenden Ausführungen dieses Paragraphen ein strenger Schluß auf die Werte von β und β_0 nicht in der angegebenen Weise möglich.



bei Wolfram der Fall zu sein scheint. Aus der Emissionsgleichung (68) wird dann

$$i_\Theta = \mathbf{A}\, e^{-\beta\Theta}\, T^2\, e^{-\frac{b + c_0\Theta}{T}}. \qquad (72)$$

Wir sehen also, daß bei Oberflächenschichten auch die Größe $\mathfrak{A} = \mathbf{A} \cdot e^{-\beta \cdot \Theta}$ die nach den Betrachtungen des Kap. 4, § 8 allein der experimentellen Bestimmung zugänglich ist, und zwar exponentiell von Θ abhängt. Besitzt außerdem noch das Unterlagenmaterial eine temperaturabhängige Austrittsarbeit (Temperaturkoeffizient β_0), so nimmt die Gleichung (72) die ähnliche Form

$$i_\Theta = \mathbf{A}\, e^{-(\beta_0 + \beta\Theta)}\, T^2\, e^{-\frac{b_0 + c_0\Theta}{T}} \qquad (73)$$

an.

Experimentell wurde der Zusammenhang zwischen Θ und $\mathfrak{A}$ sehr eingehend von K. H. Kingdon[1]) untersucht, und zwar bei oxydierten und mit Cs-Atomen bedeckten, vor allem aber bei thorierten Wolframkathoden. So hat Kingdon für verschieden dicht mit Th-Atomen bedeckte Wolframdrähte die Emissionskonstante $\mathfrak{A}$ bestimmt. In Fig. 19 sind diese $\mathfrak{A}$-Werte als Funktion von Θ dargestellt. Außerdem ist noch die theoretische Kurve $\mathfrak{A} = \mathbf{A} \cdot e^{-\beta\Theta}$ eingezeichnet, die sich unter Benutzung des für Wolfram gültigen theoretischen Wertes von $\mathbf{A} = 60{,}2$ Amp/cm²Grad² und des für $\Theta = 1$ gemessenen Wertes von β ergibt. Man sieht, daß die Übereinstimmung mit den Meßwerten nicht hervorragend ist. Zur Erklärung der Abweichungen kommt in Frage, daß erstens die Zulässigkeit der Proportionalitätsannahme zwischen Θ und der Änderung des Potentialsprungs der Doppelschicht vor allem bei größeren Werten von Θ nicht absolut sicher gestellt ist,

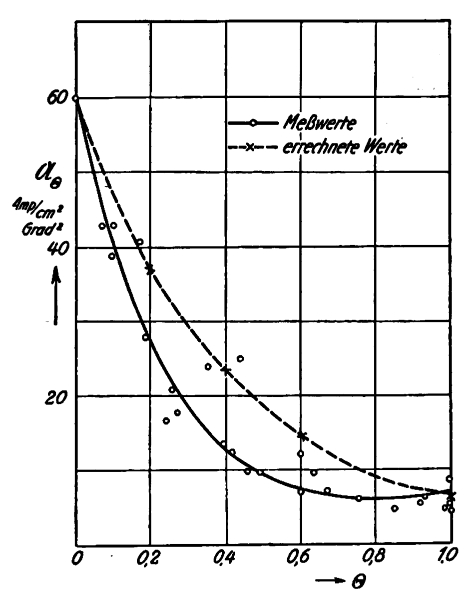


Fig. 19. Die gemessenen und errechneten Werte von $\mathfrak{A}$ eines zum Teil Θ mit Th bedeckten Wolframdrahtes (nach K. H. Kingdon).

[1]) K. H. Kingdon, Phys. Rev. 24, 510. 1924; siehe auch die neuere Arbeit von S. Dushman u. J. W. Ewald, Phys. Rev. 29, 87. 1927.

und daß zweitens eine Änderung des Temperaturkoeffizienten β mit Θ sehr leicht möglich scheint.

KINGDON entwickelt für die beobachteten $\mathfrak{A}$-Werte die empirische Formel

$$\mathfrak{A} = [a_1^{\Theta} + a_2^{(1-\Theta)} - 1]\, \mathsf{A}_0,$$

wobei a_1 und a_2 die Zahlenwerte von $\mathfrak{A}$ bei vollkommener Bedeckung bzw. reiner Oberfläche bedeuten, während $\mathsf{A}_0 = 1$ Amp/cm² Grad² ist. Eine theoretische Deutung dieser empirischen Darstellung steht jedoch noch aus. In ähnlicher Weise, wenn auch nicht so eingehend, untersucht KINGDON noch die Emission eines oxydierten und mit Caesium bedeckten Wolframdrahtes, worauf jedoch erst in Kap. 8, § 3 näher eingegangen werden soll.

Mit Hilfe der Gleichungen (71) bis (73) ist jetzt auch, wie KINGDON in der zitierten Arbeit ausführt, der von O. W. RICHARDSON[1]) festgestellte Zusammenhang zwischen den experimentell bestimmten Werten von $\mathfrak{A}$ und der Austrittsarbeit zu erklären. Werden nämlich die von J. LANGMUIR[2]) an Wolfram in verschiedenen Gasen gemessenen Werte von $\ln \mathfrak{A}$ über den dazugehörigen Werten von b aufgetragen, so ergibt sich, wie Fig. 20 zeigt, eine Gerade[3]). Die bei diesen Versuchen verwendeten Gase enthielten sicherlich alle Wasserdampf oder Sauerstoff, so daß sich durch Adsorption der elektronegativen Sauerstoffmoleküle eine mehr oder weniger hohe, die Elektronenaustrittarbeit vergrößernde Doppelschicht bildete. Da diese nach den in § 4 dieses Kap. noch zu besprechenden Untersuchungen außerdem einen beträchtlichen Temperaturkoeffizienten zu besitzen scheint und nach Gleichung (72) sowohl

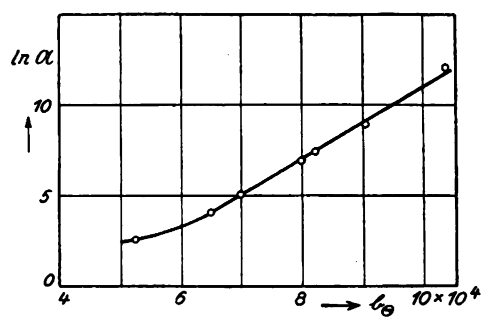


Fig. 20. Zusammenhang zwischen den beobachteten Werten von a und b_Θ des Wolframs in Gasen (nach K. H. KINGDON).

$$\ln \mathfrak{A} = \ln (\mathsf{A}\, e^{-\beta\, \Theta}) = \text{const} - \beta \cdot \Theta$$

wie

$$b_\Theta = \text{const} + C_0 \cdot \Theta$$

ein der Bedeckung Θ direkt proportionales Glied enthält, steht also diese Beobachtung mit unseren Anschauungen vollkommen in Einklang.

[1]) O. W. RICHARDSON, Emission of Electricity from hot Bodies, S. 135, 2. Aufl.

[2]) J. LANGMUIR, Phys. ZS. 15, 516. 1914.

[3]) Die Abbildung ist der Arbeit von KINGDON entnommen, der die Ergebnisse von LANGMUIR auf die neuere T²-Form der Emissionsgleichung umrechnete.

In allen bisherigen Betrachtungen der Dipoltheorie war vorausgesetzt. daß das elektrische Moment eines Dipols von der Besetzungsdichte der Oberfläche unabhängig und nur durch die Elektronenaffinität der Unterlage sowie die Eigenschaften der Fremdatome bedingt sei, höchstens noch eine gewisse Temperaturabhängigkeit besitzen kann. Auch nur unter dieser Annahme war es gelungen, den Zusammenhang zwischen Besetzungsdichte Θ und Elektronenstrom zu berechnen. Es trifft diese Voraussetzung wohl sicher bei geringen Besetzungsdichten der Oberfläche zu, da dann eine „Querbeeinflussung" nebeneinander liegender Fremdatome vernachlässigbar klein ist — jedoch ist dies bei dichteren Besetzungen zum mindesten fraglich. Welchen Effekt würde nun eine solche Querbeeinflussung hervorrufen? Nehmen wir zwei Dipole auf einer glatten Metallfläche an, so beeinflussen sich die Felder nur in einem sehr geringen Maße, solange beide genügend weit voneinander entfernt sind. Jedoch wird bei dichterem Zusammenrücken der beiden infolge des entgegengesetzten Feldverlaufes eine gegenseitige Schwächung d. h. eine entpolarisierende Wirkung eintreten, wodurch auch der Potentialsprung der Doppelschicht verringert wird. LANGMUIR nimmt auf Grund seiner Messungen (s. nächsten Paragraphen) an, daß bei Thoriumatomen auf Wolfram bis zu $\Theta = 0{,}8$ eine Querbeeinflussung nicht vorhanden ist, da erst von dieser Besetzungsdichte ab die Verdampfung der Th-Atome mit Θ zunimmt. Bei der Cs-Adsorption zeigte BECKER durch Aufnahme von Aktivierungskurven, daß bis zu einer gewissen Besetzungsdichte, die wahrscheinlich gleich 1 ist, eine Querbeeinflussung noch nicht merklich vorhanden ist.

Eine stärkere gegenseitige Beeinflussung wird vermutlich dann eintreten, wenn sich auf einer einmolekularen Schicht noch weitere Atome anlagern, wie es nach den Messungen von BECKER bei der Cs-Adsorption auf Wolfram der Fall zu sein scheint. Denn es muß diese zweite Lage von Fremdatomen durch die darunter liegende Dipolschicht ebenfalls polarisiert werden, wobei diese Polarisation jedoch im entgegengesetzten und damit den gesamten zusätzlichen Potentialsprung verringernden Sinne erfolgen kann, wenn sich die Fremdatome der zweiten Schicht immer zwischen zwei Atome der ersten Schicht anlagern. Würde auch bei weiterer Anlagerung von Fremdatomen bis zu viele Atome dicken Schichten dieser letztere Einfluß wesentlich ungeschwächt erhalten bleiben, so ließe sich auf diese Art die Tatsache erklären, daß ein Material im kompakten Zustand eine größere Austrittsarbeit besitzen kann, als bei Verteilung seiner Atome auf einer Unterlage in Form einer einmolekularen Schicht, wie es z. B. bei Thorium der Fall ist (s. nächsten Paragraphen).

§ 2. Das Wolfram-Thorium-Problem.

Bei der Untersuchung normaler, in der Glühlampenindustrie verwendeter Wolframdrähte wurden bereits 1913 von J. LANGMUIR und W. ROGERS[1]) eine Abhängigkeit der Elektronenemission solcher Drähte von der Vorbehandlung, sowie zeitliche Ausgleichsvorgänge beobachtet, die beide Forscher auf die Anwesenheit von Thorium zurückführten. Die ausführliche Untersuchung des Wolfram-Thorium-Problems wurde jedoch erst später von J. LANGMUIR ausgeführt und veröffentlicht[2]). Dem zur Herstellung der Drähte verwendeten Wolframpulver wird meist ein gewisser Prozentsatz (1—2%) von Thoriumoxyd zugesetzt. Bei Temperaturen oberhalb 2600° K findet eine Reduktion des Oxyds zu metallischem Thorium statt, und die reduzierten Th-Atome diffundieren in einer von der Temperatur und Konzentration abhängigen Menge an die Oberfläche des Drahtes[3]). Ein Teil wird zwar entsprechend der Temperatur des Drahtes sofort wieder verdampfen; da jedoch Thorium im Kristallgitter des Wolframs ein kapillar-aktiver Stoff ist und dessen Oberflächenenergie verringert, bildet sich bei nicht zu hohen Temperaturen eine Adsorptionsschicht aus, deren Dichte durch das Gleichgewicht zwischen Verdampfung und Diffusion gegeben ist. Die adsorbierten Th-Atome bilden dabei wegen der im vorigen Kapitel besprochenen Einwirkung der Oberflächenfelder auf die Fremdatome elektrische Dipole, wobei die positive Ladung nach außen zeigt, so daß die Austrittsarbeit des Wolframs durch diese Adsorption verringert wird. Unter Benutzung der Gleichung (70) kann man nun durch Messung des Elektronenstromes Aufschluß über die Art und Dichte dieser Adsorptionsschicht erhalten. Außerdem lassen sich aber auch durch Beobachtung der zeitlichen Ausgleichsvorgänge, mit denen sich bei plötzlichen Temperaturänderungen das neue Gleichgewicht zwischen den für das ganze Verhalten der thorierten Wolframdrähte maßgebenden Faktoren: Reduktion, Diffusion und Verdampfung einstellt, die charakteristischen Konstanten dieser drei Prozesse bestimmen, was von J. LANGMUIR in der zitierten Arbeit mit großem Scharfsinn durchgeführt wurde.

Es nehmen nun zwar, wie wir sehen werden, alle drei genannten Prozesse mit der Temperatur zu; da sich aber ihre Temperaturfunktionen bedeutend voneinander unterscheiden, können von vorn-

---

[1]) J. LANGMUIR und W. ROGERS, Phys. Rev. 4, 544. 1914.

[2]) J. LANGMUIR, Phys. Rev. 22, 357. 1923.

[3]) Über speziellere Folgerungen, die aus neueren Arbeiten über die Diffusion der Th-Atome durch W-Drähte gewonnen werden, soll erst am Ende dieses Paragraphen nach Darstellung der LANGMUIRschen Auffassung berichtet werden.



herein verschiedene Temperaturgebiete angegeben werden, in denen einzelne dieser Prozesse die anderen vollkommen überwiegen, so daß jedes dieser Gebiete charakteristische Ausgleichsvorgänge und Endzustände besitzt, wobei natürlich die Übergänge zwischen diesen Gebieten verhältnismäßig unscharf sind und die angegebenen Temperaturen nicht etwa scharfe Grenzen bedeuten. Bei tieferen Temperaturen unterhalb 1900° K sind zunächst alle drei Prozesse so gering, daß sich der Zustand, den der thorierte Wolframdraht einmal eingenommen hat, praktisch nicht mehr ändert. Es kann daher dieses Gebiet als Prüf- und technisches Benutzungsgebiet verwendet werden. Als beste Prüf-(Test) Temperatur T_t, bei der durch Strommessung der Bedeckungszustand Θ bestimmt wird, hat sich 1500° K herausgestellt, da sich bei dieser Temperatur der Elektronenstrom von $0{,}1 \cdot 10^{-6}$ Amp/cm² für das reine Wolfram ($\Theta = 0$) bis 18 10^{-3} Amp/cm² bei voller Besetzung ändert — also in einem sehr bequemen Meßbereich. In dem anschließenden Gebiet zwischen T = 1900 — 2100° K ist in der Hauptsache nur eine Diffusion der metallischen Thoriumatome aus dem Innern des Drahtes an die Oberfläche vorhanden, so daß dieses Gebiet als Aktivierungsgebiet benutzt werden kann, in dem sich eine vorher reine Wolframoberfläche vollkommen mit Thorium bedeckt (im Gleichgewicht $\Theta = 1$) und zwar in um so kürzerer Zeit, je näher die Aktivierungstemperatur der oberen Grenztemperatur liegt. Mit Überschreitung dieser Grenze setzt jedoch eine merkbare spontane Verdampfung von Th-Atomen ein, so daß im Gleichgewichtszustand Θ kleiner als 1 bleibt. Bei weiterer Temperatursteigerung ist dann die Verdampfung um vieles intensiver als die Diffusion — von einem aktivierten Draht verdampfen die Th-Atome in kürzester Zeit —, und es bleibt dieser auch weiterhin unbedeckt. Da in dem Gebiet von 2400—2600° K noch die Reduktion von Th-Oxyd gering ist, kann dieses als Entaktivierungsgebiet ohne Reduktion benutzt werden. Oberhalb 2600° K tritt dann noch die Neubildung von metallischem Thorium stärker hinzu, so daß dieses Gebiet als Reduktionsgebiet Verwendung findet. Im folgenden Schema sind diese Gebiete nochmals übersichtlich zusammengestellt.

$T < 1900°$ K Meß- und Benutzungsgebiet,
weder Reduktion noch Verdampfung und Diffusion vorhanden. Der Zustand des thorierten Wolframdrahtes ändert sich nicht.

$T = 1900—2100°$ K Aktivierungsgebiet,
praktisch nur Diffusion und induzierte Verdampfung vorhanden. Im Gleichgewicht $\Theta = 1$; Aktivierungsgeschwindigkeit nimmt mit der Temperatur zu.

T = 2100—2400° K.

Diffusion und spontane Verdampfung vorhanden. Im Gleichgewicht $\Theta < 1$; große Aktivierungsgeschwindigkeit.

T = 2400—2600° K Entaktivierungsgebiet.

Spontane Verdampfung überwiegt Diffusion. Nur geringe Reduktion, $\Theta \sim 0$.

T < 2600° K Reduktionsgebiet.

Intensive Reduktion, Diffusion und Verdampfung, $\Theta \sim 0$.

Die ganze Untersuchungsmethodik dieses Problems baut sich nun unter Benutzung dieser verschiedenen Temperaturgebiete auf der Beobachtung zeitlicher Ausgleichsvorgänge bei plötzlichem Übergang von einem in das andere dieser Gebiete auf.

Besonderer Wert ist, wie überhaupt bei allen Emissionsuntersuchungen, auch hier auf ein gutes Vakuum, zum mindesten aber auf völlige Beseitigung von Sauerstoff zu legen, was leicht durch Anwesenheit von oxydierbaren Substanzen, wie z. B. Alkalimetallen, erreicht werden kann. Andere Gasreste sind nicht von so großem Einfluß wie Sauerstoff — wenigstens, solange die Anodenspannung so gering bleibt, daß nicht durch Bombardement mit positiven Ionen die Thoriumschicht zerstört wird[1]). Langmuir benutzte bei seinen Versuchen Vakuumgefäße, in denen mehrere Wolframheizdrähte angebracht waren, und deren Glaswände nach Beendigung des Pumpprozesses durch Zerstäuben eines dieser Drähte mit einer dünnen Wolframschicht beschlagen und als Anode benutzt wurden. Während der Messungen selbst befand sich das ganze Rohr in flüssiger Luft, so daß etwaige Gasreste weitgehend von diesem Niederschlag adsorbiert wurden.

a) Die Art der Thoriumschicht auf Wolfram und die Bestimmung von N_0. Die erste Aufgabe der Versuche ist es jetzt, Aussagen über die Art der Thoriumschicht auf der Wolframoberfläche zu gewinnen; es gelingt dieses verhältnismäßig einfach durch Beobachtung von Aktivierungs- und Entaktivierungsvorgängen. In Fig. 21 sind für diese Vorgänge typische Kurven wiedergegeben, die auf folgendem Wege aufgenommen wurden. Um zuerst einen definierten Anfangszustand und genügenden metallischen Thoriumgehalt zu erreichen, wird der Heizdraht für eine bestimmte Zeit — ca. 30 sec. sind dafür ausreichend — auf 2800° K gebracht, wodurch auch gleichzeitig die Oberfläche vollkommen von Th-Atomen befreit wird. Von diesem Zustand ausgehend wird der Draht auf die im Aktivierungsgebiet

[1]) Siehe K. H. Kingdon und J. Langmuir, Phys. Rev. 20, 108. 1922.

liegende Aktivierungstemperatur T_a gebracht, bei der das Thorium mit einer von der Temperatur abhängigen Geschwindigkeit aus dem Innern des Drahtes an die Oberfläche diffundiert und dort die Adsorptionsschicht bildet. Um das Fortschreiten der Aktivierung beobachten zu können, wird jedoch der Draht nur für bestimmte gleichlange Zeitperioden auf dieser Aktivierungstemperatur gehalten, während in den Pausen durch Erniedrigung der Temperatur alle Prozesse zum Stillstand gebracht werden und der Elektronenstrom i_t bei der Prüftemperatur T_t gemessen wird. Durch Auftragen dieses Stromes über der Zeit t_a, während der sich der Heizdraht insgesamt auf der Aktivierungstemperatur befand, ergibt sich die ansteigende Aktivierungskurve, wie sie in Fig. 21 dargestellt ist. In ähnlicher Weise sind auch die Entaktivierungskurven aufzunehmen, indem von dem gewünschten aktivierten Zustand ausgehend der Drah- in ebensolchen Zeitintervallen auf die Entaktivierungstemperatur T_d (Deaktivation) gebracht und ebenso in den Pausen nach plötzlichem Heruntergehen auf die Prüftemperatur der Bedeckungszustand durch Strommessung bestimmt wird. Die Abkühlung des Drahtes muß dabei so schnell erfolgen, daß beim Durchlaufen des Aktivierungsgebietes keine erneute Aktivierung stattfinden kann. Wie die Fig. 21 zeigt, haben beide Kurvenarten ähnlichen Verlauf, indem sich der Strom anfänglich sehr rasch ändert — wie wir sehen werden nach einer Exponentialfunktion — dem Endzustand aber nunmehr asymptotisch zustrebt.

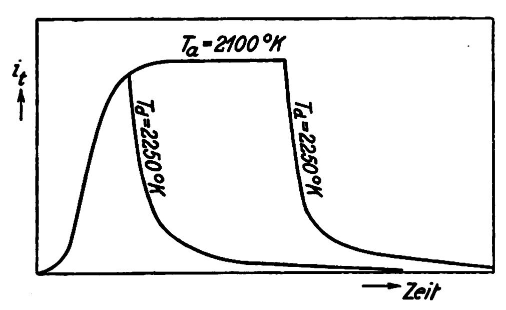


Fig. 21. Aktivierungs- und Entaktivierungskurven eines thoriumhaltigen Wolframdrahtes, linearer Strommaßstab (nach J. Langmuir).

Aus der Form dieser Aktivierungskurve, die für alle Temperaturen des Aktivierungsgebietes die gleiche ist, können nun schon gewisse Schlüsse auf die Zusammensetzung der Adsorptionsschicht gezogen werden. Aus den Betrachtungen des vorigen Kapitels sahen wir, daß mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit bei einer Überbesetzung der Oberfläche mit Fremdatomen ($\Theta > 1$) die Austrittsarbeit größer als bei nur einmolekularer Schicht ($\Theta = 1$) ist. Da nun auch bei den längsten Aktivierungsprozessen thorierter Wolframdrähte der Strom immer nur einem Maximum zustrebt und in keinem Falle, solange nur die Temperatur im Aktivierungsgebiet bleibt und keine Erschöpfung des

Thoriumgehaltes eintritt, nach Erreichung eines Maximums wieder abnimmt, müssen wir annehmen, daß sich auf Wolfram überhaupt nur eine einmolekulare Th-Schicht ausbilden kann. Da außerdem die Thoriumatome einen größeren Durchmesser wie die Wolframatome[1]) haben und ferner die Querbeeinflussung zwischen den Thoriumatomen sehr gering ist, wie aus anschließend zu behandelnden Untersuchungen über ihre Verdampfung, sowie aus dem anscheinend fast linearen Zusammenhang zwischen Dipolzahl und Potentialsprung der Doppelschicht hervorgeht, so ist anzunehmen, daß auch bei der praktisch vorkommenden dichtesten Besetzung der Oberfläche erst auf jedes zweite Wolfram-Oberflächenatom ein Th-Atom kommt[2]). Aus der Struktur der Wolframkristalle und dessen Atomabstand errechnet LANGMUIR die Zahl der Oberflächenatome einer glatten Wolframfläche zu $1{,}425 \cdot 10^{15}$ Atome/cm². Jedoch muß diese Zahl noch wegen der kristallinischen Rauhigkeit der Oberflächen mit einem „Rauhigkeitsfaktor", der für Wolfram zu 1,0607 bestimmt wird, multipliziert werden, so daß mit ziemlicher Sicherheit die Zahl der auf Wolfram maximal möglichen Th-Atome $N_0 = 0{,}756 \; 10^{15} \cdot$ Atome/cm² beträgt.

b) Die Aktivierung der Wolframoberfläche und die induzierte Verdampfung. Bei der weiteren Besprechung der Aktivierungskurven ist es vorteilhafter, eine graphische Darstellung mit logarithmischem Strommaßstab zu wählen, da im vorigen Kapitel gezeigt wurde, daß die Bedeckung Θ zunächst direkt proportional dem Logarithmus des gemessenen Elektronenstromes ist. So zeigt Fig. 22 eine auf die beschriebene Art aufgenommene Aktivierungskurve, bei der $\log i_t$ über der Aktivierungszeit t_a aufgetragen ist[3]). Der Strom 0,01 ist bei vollkommen reiner Wolframoberfläche vorhanden — die ge-

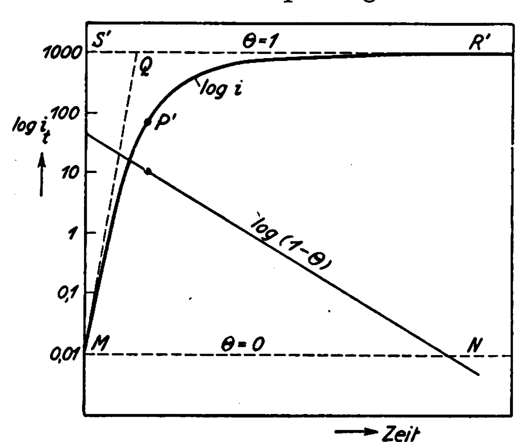


Fig. 22 Aktivierungskurven eines thoriumhaltigen Wolframdrahtes, logarithmischer Strommaßstab (nach J. LANGMUIR).

[1]) Siehe HULL, Phys. Rev. 17, 576. 1921 und ebenda 18, 88. 1921.

[2]) Ein irrationales Besetzungsverhältnis kommt bei den vermutlich starken Gitterkräften der Oberfläche wahrscheinlich nicht in Frage.

[3]) Die eingezeichnete schräge Gerade wird später diskutiert.

strichelte Gerade MN entspricht also $\Theta = 0$ —, während der Strom 1000 der völligen Aktivierung und daher die gestrichelte Gerade S′R′ dem Werte $\Theta = 1$ entspricht. Für jeden Punkt der Aktivierungskurve MP′R′ ist somit bei Gültigkeit von Gleichung (70) die Besetzung Θ direkt proportional seinem senkrechten Abstand von der Linie MN. Wenn nun die Thoriumatome in jedem Falle im gleichen konstanten Maße an die Oberfläche diffundieren und auch alle dort zurückbleiben würden, so müßte offenbar Θ direkt proportional der Aktivierungszeit zunehmen und die Aktivierungskurve an Stelle des ausgezogenen den gestrichelten Verlauf MQR′ zeigen. Es liegt nahe, die beobachtete Verringerung der Aktivierungsgeschwindigkeit bei größerem Θ durch die Annahme zu erklären, daß sich mit stärker werdender Besetzung der Oberfläche auch gleichzeitig eine Anreicherung von Th-Atomen unter der Oberfläche ausbildet, so daß schließlich bei $\Theta = 1$ der Konzentrationsgradient und damit auch die Diffusion von Atomen unter der Oberfläche vollkommen zu Null werden würde. Das entspricht aber, wie Langmuir in der zitierten Arbeit ausführt, nicht den wirklichen Verhältnissen. Es bleibt vielmehr bei allen Aktivierungs- und Entaktivierungsprozessen das Konzentrationsgefälle im ganzen Glühdraht fast ungeändert und damit auch die Zahl der bei einer bestimmten Temperatur an die Oberfläche diffundierenden Atome.

Da nun eine Überbesetzung der Schicht, wie wir sahen, nicht möglich ist, müssen danach bei voller Besetzung der Oberfläche sämtliche auch weiterhin durch Diffusion an die Oberfläche gelangenden Atome sofort wieder verdampfen. Es besteht jedoch zwischen dieser Verdampfung — der induzierten Verdampfung — und der normalen Temperaturverdampfung ein wesentlicher Unterschied, der jedoch erst nach der genaueren Besprechung der Aktivierungsvorgänge diskutiert werden soll.

Bei der Aufnahme einer großen Zahl von Aktivierungskurven fand Langmuir, daß deren Verlauf sehr genau durch die empirische Exponentialfunktion

$$\left.\begin{aligned} \Theta &= 1 - e^{-kt} \\ \text{oder} \quad \ln(1 - \Theta) &= -kt \end{aligned}\right\} \qquad (74)$$

wiedergegeben werden kann, aus der wir durch Differentiation

$$\frac{d\Theta}{dt} = k(1 - \Theta) \qquad (75)$$

erhalten.

Führen wir jetzt statt Θ die atomare Besetzungsdichte $N_0 \cdot \Theta$ ein, so können wir folgende Bilanz aufstellen. Es sei G der Konzentrations-

gradient des Thoriums direkt unter der Oberfläche des Wolframs (also die Änderung der Th-Atomzahl im ccm pro Längeneinheit, Atome · cm^{-4}) und D der Diffusionskoeffizient ($cm^2 \, sec^{-1}$) der Th-Atome bei der betreffenden Aktivierungstemperatur, dann gibt das Produkt D·G die Atomzahl an, die pro cm^2 in der sec durch Diffusion aus dem Innern an die Oberfläche gelangt. Da nun bei sehr geringer Besetzung der Oberfläche alle Thoriumatome, die zur Oberfläche gelangen, auch dort adsorbiert werden — denn es fällt nach Fig. 22 in diesem Gebiet die Aktivierungskurve mit der Geraden MQ zusammen — können wir setzen:

$$N_0 \frac{d\Theta}{dt}_{\Theta=0} = D \cdot G.$$

Vergleichen wir diesen Ansatz mit der empirischen Gleichung (75), so sehen wir, daß die Konstante k die Bedeutung:

$$k = \frac{D \cdot G}{N_0} \tag{76}$$

besitzt und (75) allgemein lautet:

$$N_0 \frac{d\Theta}{dt} = D \cdot G\,(1 - \Theta). \tag{77}$$

Da G und D während einer Versuchsreihe als konstant anzunehmen ist, so folgt aus dieser Gleichung, daß die Zahl der im Aktivierungsgebiet von der Adsorptionsschicht verdampfenden Atome gleich $DG \cdot \Theta$ sein muß, also von der Bedeckung Θ und von der Menge der an die Oberfläche diffundierenden Atome abhängt. Es soll diese Art der Verdampfung die induzierte Verdampfung genannt werden, zum Unterschied gegen die spontane Verdampfung, die nur von der Zahl der Th-Atome an der Oberfläche und der Temperatur abhängt.

Diese induzierte Verdampfung kann nach LANGMUIR folgendermaßen erklärt werden: erreicht ein herausdiffundierendes Th-Atom die Wolframoberfläche an einer bereits von einem anderen Th-Atom besetzten Stelle, so wird dieses „unterhöhlte" Atom wegen der dadurch verursachten Verringerung der elektrischen Bindungskräfte sofort von der Oberfläche verdampfen und das neue Atom seinen Platz einnehmen. Durch sein Erscheinen wird also in der Oberflächenbeschaffenheit gar nichts geändert. Da, wie wir sahen, die Diffusion an der Oberfläche stets konstant ist, andererseits aber die Wahrscheinlichkeit, daß ein herausdiffundierendes Atom eine noch unbesetzte Stelle trifft, gleich $(1 - \Theta)$ ist, werden wir direkt zu dem Schluß geführt, daß die zeitliche Dichtezunahme des Thoriumbelages (die Aktivierungsgeschwindigkeit) eben-

falls proportional zu $(1 - \Theta)$ ist, so daß unsere auf empirischem Wege abgeleitete Gleichung (77) und gleichzeitig die frühere Annahme, daß bei den Aktivierungstemperaturen auf Wolfram nur einmolekulare Thoriumschichten adsorbiert werden können, gerechtfertigt erscheint.

Es sei noch erwähnt, daß das $(1 - \Theta)$-Gesetz nach genaueren Betrachtungen Langmuirs bei höheren Θ-Werten nicht mehr streng gültig ist, sondern durch das empirisch bestimmte $f(\Theta)$-Gesetz ersetzt werden muß, wobei

$$f(\Theta) = 1 - 0{,}82\,\Theta - 0{,}18\,\Theta^3 \tag{77a}$$

ist.

Nach Aufstellung dieser Gesetzmäßigkeit können wir jetzt durch eine graphische Methode verhältnismäßig einfach und sehr genau das

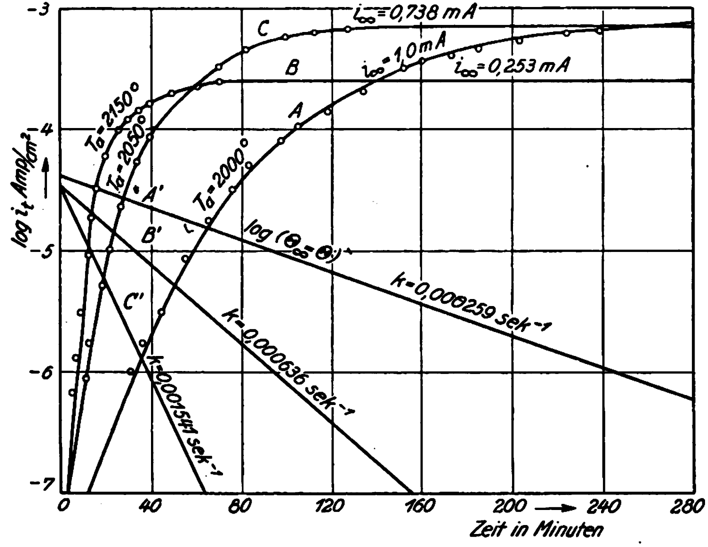


Fig. 23. Aktivierungskurven eines thoriumhaltigen Wolframdrahtes bei verschiedenen Temperaturen T_a, nach vorheriger Reinigung durch kurzzeitiges Erhitzen auf 2800° K; $T_t = 1445°$ K (nach J. Langmuir).

Produkt $D \cdot G$ bestimmen, denn zufolge Gleichung (74) muß die Darstellung von $\log(1 - \Theta)$ über der Aktivierungszeit eine Gerade ergeben, deren Neigung der Größe $k = \frac{D \cdot G}{N_0}$ proportional ist. In Fig. 22 ist diese Gerade in willkürlichem Maßstab mit eingezeichnet, wobei der Wert von $(1 - \Theta)$ für jeden Punkt der Aktivierungskurve aus seinem Anstand zur Geraden S'R' bestimmt wurde. In Fig. 23 ist dieselbe Konstruktion für mehrere, bei verschiedenen Temperaturen T_a beobachtete Aktivierungskurven wiedergegeben. Betrachten wir zuerst

die Kurve A für eine Aktivierungstemperatur $T_a = 2000^0$ K. Bei dieser Temperatur ist die spontane Verdampfung des Thoriums noch so klein, daß der Heizdraht nach genügend langer Zeit die Bedeckung $\Theta = 1$ annimmt — der Strom nähert sich asymptotisch dem zu $\Theta = 1$ gehörigen Werte $i_\infty = 1000\,\mu$ A. Für jeden der beim Versuch gemessenen Punkte, die durch Kreise bezeichnet sind, wurde log $(1 - \Theta)$ über der Zeit aufgetragen, wobei sich die Gerade A′ ergibt, aus deren Neigung der angeschriebene Wert von k errechnet wurde. Mit dessen Einsetzung in (75) ist dann rückwärts die ausgezogene Kurve konstruiert worden. Es ist der beste Beweis nicht nur für die Gültigkeit von Gleichung (77), sondern auch für den angenommenen, einfachen Zusammenhang (Gleichung 70) zwischen Besetzungsdichte und Strom, daß alle Meßpunkte so gut auf dieser theoretischen Kurve liegen. Bei den beiden höheren Aktivierungstemperaturen stellt sich zwar das Gleichgewicht bedeutend schneller ein, gleichzeitig ist aber doch schon eine merkliche spontane Verdampfung von Th-Atomen vorhanden, so daß im Endzustand $\Theta < 1$ bleibt. Für diese beiden Beobachtungsreihen stellen die Geraden B′ und C′ die Funktion log $(\Theta_\infty - \Theta)$ dar, wobei Θ_∞ die Besetzungsdichte bei unendlich langer Aktivierung bedeutet.

c) Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Durch die Aufnahme der Aktivierungskurven können wir also für jede Aktivierungstemperatur die Konstante k und damit, da die Zahl N_0 bereits bekannt ist, das Produkt $D \cdot G$ bestimmen. Es ist aber auf diese Weise noch nicht möglich, irgendwelche Aussagen über die Diffusionsgeschwindigkeit zu erhalten, da auch der Konzentrationsgradient noch völlig unbekannt ist. Über letzteren lassen sich jedoch, wenn auch nur durch ziemlich langwierige Rechnung, die hier nicht im einzelnen wiedergegeben werden kann, Aussagen gewinnen, die experimentell verwertbar sind.

Betrachten wir einen Thoroxydhaltigen Wolframdraht, der einige Zeit auf eine im Reduktionsgebiet liegende Temperatur erhitzt worden war. Nach dieser Vorbehandlung besitzt der Draht einen über den ganzen Querschnitt nach gewissen Gesetzmäßigkeiten verteilten Thoriumgehalt, während auf der Oberfläche keine Th-Atome vorhanden sind. Wird er jetzt auf eine im Entaktivierungsgebiet liegende Temperatur gebracht, so diffundieren die reduzierten Th-Atome an die Oberfläche, so daß eine allmähliche Erschöpfung des Thoriumgehaltes eintritt und der anfänglich hohe Konzentrationsgradient der Th-Atome unter der Oberfläche mit der Entaktivierungszeit nach einer bestimmten Funktion abnimmt. Die Aufgabe der Berechnung der Zeitfunktion des Gradienten, bei gegebener Anfangsverteilung und Diffusions-

geschwindigkeit der Th-Atome, ist nun dieselbe wie die Berechnung der zeitlichen Änderung des Temperaturgradienten eines heißen Metallzylinders, der plötzlich in ein abkühlendes Medium gebracht wird.

Von LANGMUIR ist gezeigt worden, daß sich nach genügend langer Erhitzung im Entaktivierungsgebiet, wenn eine dauernde Reduktion nicht nennenswert vorhanden ist, eine Verteilung des metallischen Thoriums im Drahtinnern einstellt, die durch eine BESSELsche Funktion gegeben ist, und daß sich nach Erreichen dieser Bessel-Verteilung der Konzentrationsgradient unter der Wolframoberfläche mit der Zeit t nach der Funktion

$$G = C \cdot e^{-\frac{5,783}{r^2} \cdot D \cdot t} \tag{78}$$

ändert, wobei D den Diffusionskoeffizienten bei der Untersuchungstemperatur, r den Radius des Glühdrahtes und C eine zahlenmäßig bestimmbare Konstante bedeutet. Wird von gleichmäßiger Verteilung des metallischen Thoriums im Innern ausgegangen, wie sie anfänglich nach der kurzzeitigen hohen Erhitzung angenähert vorhanden ist, so ergibt sich für diese Zeitfunktion eine Summe von Exponentialgliedern, von der die Gleichung (78) das erste Glied darstellt.

Zur zahlenmäßigen Bestimmung des Gradienten mit Hilfe dieser Zeitfunktion müssen nun folgende Versuche durchgeführt werden. Durch Reduktion bei $\sim 2800^0$ K während einer bestimmten Zeit wird eine genau definierte und ungefähr gleichmäßig im Innern verteilte Thoriummenge erzeugt. (Zur Herstellung der Besselverteilung muß erst noch eine ebenfalls für alle Versuchsreihen normierte Erhitzung auf eine niedrigere außerhalb des Reduktionsgebietes liegende Temperatur angeschlossen werden.) Darauf wird der Draht auf die Temperatur gebracht (wir wollen diese kurz die Abklingtemperatur nennen), für welche die Zeitabhängigkeit von G bestimmt werden soll, und in gewissen Zeitintervallen durch Aufnahme von Aktivierungskurven bei einer Normaltemperatur T_a (am besten 2055^0 K) in der oben beschriebenen Art die Konstante k bestimmt, die ja bei konstantem T_a und damit auch konstantem D, dem gesuchten Konzentrationsgradienten proportional ist. Tritt bei der Abklingtemperatur bereits eine Neubildung von Thorium ein, so wird k auch bei langer Entaktivierung nicht zu Null sondern nähert sich einem konstant bleibenden Endwert, der durch das Gleichgewicht zwischen Neubildung und Verdampfung von Thorium gegeben ist und mit k_r bezeichnet werden soll. Wird jedoch k_r, das bei den Versuchen mitbestimmt werden kann, von den gemessenen Werten abgezogen, so muß sich $(k - k_r)$ mit der Zeit ebenso wie der

gesuchte Gradient nach einer der Gleichung (78) entsprechenden Formel ändern, sofern nur diese Werte nach genügend langer Entaktivierungszeit aufgenommen werden, so daß dieses einfache Abklinggesetz gültig ist.

Werden nun die ermittelten $(k - k_r)$-Werte über der Verdampfungszeit auf einem durchsichtigen Papier aufgezeichnet, und wird diese Kurve mit der Kurve, die aus der theoretischen Gleichung (78) durch Auftragung von G/C über $\frac{D \cdot t}{r_2}$ erhalten wird, zur Deckung gebracht, so kann für jeden Meßpunkt die zugehörige Größe $\frac{D \cdot t}{r^2}$ aus der theoretischen Kurve abgelesen und somit, da auch t und r bekannt sind, der Diffusionskoeffizient für diese Temperatur bestimmt werden. Durch Ausführung und Auswertung solcher Versuchsreihen erhielt LANGMUIR in einem Bereich von 2055° bis 2500° K Diffusionskoeffizienten, deren Darstellung über $\frac{1}{T}$ eine Gerade ergibt. Aus dieser bestimmte er

$$\left.\begin{array}{l} \log D = 0{,}044 - \frac{20\,540}{T} \\ \text{oder} \\ D = 1{,}1\, e^{-\frac{94\,000}{RT}} \end{array}\right\} \quad (79)$$

Der Diffusionskoeffizient nimmt also in außerordentlichem Maße mit der Temperatur zu. Der Energiebetrag von 94 000 Cal/Mol („Diffusionswärme") stellt hierbei eine für den Diffusionsvorgang charakteristische Größe dar.

d) Die Neubildung von Thorium. Im vorigen Abschnitt hatten wir gesehen, daß wegen der ständigen Reduktion von Thorium die Konstante k auch bei langer Verdampfungszeit nicht zu Null wird, sondern dem Grenzwert k_r zustrebt. Da Gleichung (76) auch für k_r gültig ist, und sowohl N_0 wie D bekannte Größen sind, kann jetzt aus den beiden vorigen Versuchen mit Hilfe der experimentell bestimmten Werte von k_r der zugehörige „Reduktionsgradient" G_r errechnet werden. Wiederum aus der graphischen Darstellung dieser Werte über $\frac{1}{T}$ wird ermittelt:

$$\log G_r = 25{,}22 - \frac{9620}{T} \quad (80)$$

Der Reduktionsvorgang ist also durch den Energiebetrag $Q = \frac{9620 \cdot R}{\log e} = 44\,000$ Cal/Mol charakterisiert. Bei diesem Gradienten G_r

diffundiert nun auf 1 cm Länge des Drahtes eine Zahl von Atomen gleich $2\pi r D \cdot G_r$ an die Oberfläche. Diese Zahl muß im Gleichgewicht gleich der Summe der in dem zugehörigen Volumen neugebildeten Atome sein. Daraus kann die Neubildungszahl n_r pro Volumeneinheit zu

$$n_r = 2D\frac{G_r}{r}$$

errechnet werden, so daß bei Einsetzung der Ausdrücke (79) und (80) und des Radius $r = 0{,}0389$ mm des benutzten Drahtes

$$\log n_r = 27{,}98 - \frac{30\,160}{T} \tag{81}$$

wird. Nach den Ergebnissen von LANGMUIR ist dabei die spezifische Größe n_r von den feineren Struktureigenschaften der Drähte abhängig und wird insbesondere durch Beimengungen von C sehr vergrößert.

Tabelle 15.
Gehalt und Lebensdauer des metallischen Thoriums in Wolframdrähten.

T^0K	Lebensdauer Stunden	Gleichgewichtszahl des Th. in millionentel Gewichtsteilen
1800	720000	1,4
1900	94000	2,8
2000	15100	5,0
2100	2897	8,4
2200	643	14
2400	47	32
2800	0,74	118
3000	0,14	200

Im allgemeinen scheint die Zahl der reduzierten Th-Atome dem Thoriumoxydgehalt des Drahtes direkt proportional zu sein.

Mit Hilfe dieser Beziehungen kann jetzt auch leicht, bei gegebenem Thoriumoxydgehalt des betr. Wolframdrahtes, dessen Lebensdauer für verschiedene Temperaturen berechnet werden. Nehmen wir einen Draht mit 1% Thoriumoxyd an, so entspricht dies einem Gehalt von $4{,}4 \cdot 10^{20}$ (zunächst noch nicht reduzierten!) Thoriumatomen im ccm. Wird nun in einem konstanten Maße, und zwar in der berechneten Menge n_r, Thoriumoxyd reduziert, so ist die Lebensdauer des Oxydes gleich $4{,}4 \cdot \frac{10^{20}}{n_r}$ Sekunden oder $1{,}22 \cdot \frac{10^{17}}{n_r}$ Stunden. Da die Reduktion des Thoriums in dem Maße abnimmt, wie der Thorium-

oxydgehalt fällt, stellt diese Zahl die Zeit dar, in welcher der Gehalt auf den e-ten Teil seines anfänglichen Wertes fällt. In Tabelle 15 Spalte 2 sind diese Zeiten für verschiedene Temperaturen angegeben.

Die Zahl der im Reduktionsgleichgewicht im Draht vorhandenen metallischen Th-Atome läßt sich schließlich noch errechnen, wenn für diesen Fall deren Konzentrationsverteilung über den Querschnitt bekannt ist. Durch Auswertung der Bedingung, daß gleich viel Th-Teilchen in jedem Volumenelement durch Reduktion entstehen, wie durch Diffusion weggeführt werden, findet man bei gleichmäßiger Th O-Verteilung eine Th-Verteilung, die parabolisch von der Achse nach außen abfällt. Daraus errechnet sich für den Oberflächenkonzentrationsgradienten G_r eine mittlere Gesamtkonzentration $G_r \frac{r}{4}$. Werden zur zahlenmäßigen Berechnung die durch (80) bestimmten Gradienten, sowie der Radius $r = 0{,}0389$ des zugehörigen Drahtes benutzt, so ergeben sich die in Tabelle 15 Spalte 3 angegebenen Zahlen, die den Gehalt an metallischem Thorium in Milliontel Gewichtsteilen des Wolfram angeben.

e) Die spontane Verdampfung des Thoriums. Es bleibt jetzt nur noch die spontane Verdampfung der Th-Atome zu betrachten. Aus den Aktivierungskurven von Fig. 23 sahen wir bereits, daß diese von $\sim 2100^0$ K bemerkbar wird und die Bedeckung Θ_∞, die sich nach langer Aktivierung im Gleichgewicht einstellt, nicht auf den maximal möglichen Wert 1 ansteigen läßt. Dies kann berücksichtigt werden, indem wir für Gleichung (77) schreiben:

$$N_0 \frac{d\Theta}{dt} = D\,G\,f(\Theta) - E \qquad (82)$$

wobei $f(\Theta)$ die durch Gleichung (77a) gegebenen induzierte und E die spontane Verdampfung in Atomen/cm² sec. bedeutet, die sowohl von der Temperatur, wie von der Bedeckung abhängt, ohne daß allerdings vorläufig etwas über diese Abhängigkeit ausgesagt werden kann. Gleichung (82) ist für Aktivierungs- wie auch Entaktivierungsvorgänge gültig, da $\frac{d\Theta}{dt}$ negative wie positive Werte annehmen kann, je nachdem, ob die herausdiffundierende oder verdampfende Atommenge überwiegt. Der Wert von E kann für jeden Punkt einer beliebigen Entaktivierungskurve berechnet werden, wenn diese nur von einem definierten Zustand mit bekannten Anfangsgradienten $G_{t=0}$ ausgeht. Denn die Größen N_0, D und $f(\Theta)$ wurden bereits in

den früheren Betrachtungen bestimmt, der Wert von Θ und $\frac{d\Theta}{dt}$ wird beim Versuch als Funktion der Zeit beobachtet, während G mit Hilfe von Gleichung (78) aus $\frac{D \cdot T}{r}$ berechnet wird, da der Anfangsgradient $G_{t=0}$ bekannt ist. Werden solche Berechnungen für Entaktivierungsvorgänge bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, so kann sowohl die Abhängigkeit der Verdampfung von der Temperatur wie von der Besetzungsdichte aus Gleichung (82) bestimmt werden.

Unter Benutzung noch zweier weiterer Methoden, wegen der auf die Originalarbeit verwiesen sei, erhält LANGMUIR durch graphische Darstellung der bei mittlerer Besetzungsdichte (siehe weiter unten) gemessenen Werte von E über $\frac{1}{T}$, eine Gerade, aus der er

$$\left.\begin{aligned} \log E &= 31{,}434 - \frac{44500}{T} \\ \text{oder} \quad E &= 2{,}7 \cdot 10^{31}\, e^{-\frac{204000}{RT}} \text{ Atome/cm}^2\,\text{sec} \end{aligned}\right\} \qquad (83)$$

und die Verdampfungswärme Q = 204000 Cal/Mol bestimmt.

Durch Vergleich von (83) mit (79) sehen wir also, daß die Verdampfung zwar erst bei höheren Temperaturen als die Diffusion merklich beginnt, daß sie aber wegen ihrer schnelleren Zunahme bei Steigerung der Temperatur diese bald überwiegt. Nur dadurch kommen ja auch die eingangs besprochenen, allein durch einen dieser Faktoren beherrschten Temperaturgebiete zustande.

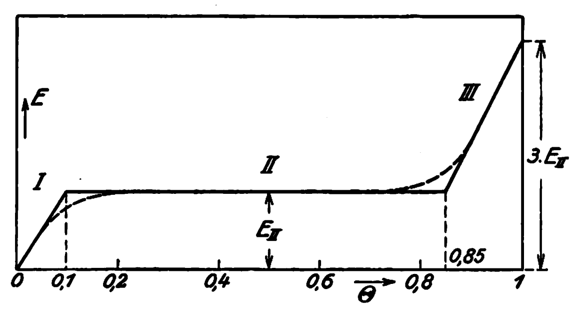


Fig. 24. Die spontane Thorium-Verdampfung als Funktion von Θ (nach J. LANGMUIR).

Was die Abhängigkeit der Verdampfung von Θ betrifft, so ist diese in der Art, wie sie LANGMUIR durch empirische Formeln ausdrückt, in Fig. 24 dargestellt. Dabei sind drei Gebiete zu unterscheiden. Im mittelsten Hauptgebiet zwischen $\Theta = 0{,}1 - 0{,}85$ ist die Verdampfung E_{II} unabhängig von Θ und durch Gleichung (83) gegeben. Da natürlich bei $\Theta = 0$ eine Verdampfung überhaupt nicht möglich ist, muß unterhalb $\Theta = 0{,}1$ E_I bis auf Null abnehmen, während bei dichteren Be-

setzungen ($\Theta > 0{,}85$) E_{III} ansteigt und bei $\Theta = 1$ den empirischen Wert $3\,E_{II}$ erreicht. Da alle drei Gebiete ohne Unstetigkeit ineinander übergehen müssen, lauten die empirischen Formeln

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I} & \\ \Theta = 0 - 0{,}1 & E_I = E_{II} \cdot \dfrac{\Theta}{0{,}1} \\ \text{II} & \\ \Theta = 0{,}1 - 0{,}85 & E_{II} = 31{,}434 - \dfrac{44500}{T} \\ \text{III} & \\ \Theta = 0{,}85 - 1 & E_{III} = -10{,}33\,E_{II} + 13{,}33\,\Theta\,E_{II} \end{array}\right\} \qquad (84)$$

Trotzdem auch bei den Messungen die Übergänge zwischen den einzelnen Verdampfungsgebieten ziemlich deutlich hervortreten, werden diese doch nicht so plötzlich, wie die Formeln (84) angegeben, sondern allmählicher erfolgen, wie in Fig. 24 angedeutet ist.

Tabelle 16.
Zustand eines Th-Oxyd-haltigen Wolframdrahtes im Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen.

1	2	3	4	5	6
T °K	G_r Atom/cm²	Θ_r	i_r Amp/cm²	Lebensdauer des Th-Oxyds (Stunden)	Aktivierungszeit (1/k) sek
1300	$6{,}61 \cdot 10^{17}$	0,99997	$4{,}14 \cdot 10^{-4}$	—	—
1400	$2{,}23 \cdot 10^{18}$	0,99975	$3{,}12 \cdot 10^{-3}$	—	$1{,}43 \cdot 10^{11}$
1500	$6{,}41 \cdot 10^{18}$	0,99878	0,0179	—	$5{,}23 \cdot 10^{9}$
1600	$1{,}61 \cdot 10^{19}$	0,99528	0,0812	—	$2{,}88 \cdot 10^{8}$
1700	$3{,}64 \cdot 10^{19}$	0,9848	0,287	—	$2{,}15 \cdot 10^{7}$
1800	$7{,}51 \cdot 10^{19}$	0,9605	0,772	720000	$2{,}02 \cdot 10^{6}$
1900	$1{,}43 \cdot 10^{20}$	0,9191	1,59	94000	$2{,}18 \cdot 10^{5}$
2000	$2{,}57 \cdot 10^{20}$	0,8713	2,89	15100	$2{,}48 \cdot 10^{4}$
2100	$4{,}36 \cdot 10^{20}$	0,781	3,43	2897	$9{,}48 \cdot 10^{3}$
2200	$7{,}03 \cdot 10^{20}$	0,551	1,24	643	$2{,}10 \cdot 10^{3}$
2300	$1{,}09 \cdot 10^{21}$	0,139	0,114	164	531
2400	$1{,}63 \cdot 10^{21}$	0,0601	0,168	47	7,0
2500	$2{,}63 \cdot 10^{21}$	0,0355	0,357	14,6	1,28
2600	$3{,}31 \cdot 10^{21}$	0,0207	0,774	5,01	0,268
2800	$6{,}08 \quad 10^{21}$	0,0088	3,48	0,74	0,0161
3000	$1{,}03 \cdot 10^{22}$	0,0041	13,5	0,14	0,0014

In Tabelle 16 seien zum Schluß die wichtigsten Daten eines Wolframdrahtes, der 1% Thoriumoxyd enthält, als Funktion der Temperatur für den Gleichgewichtszustand, bei dem also gerade soviel Thorium

im Innern neu gebildet wird, wie von der Oberfläche verdampft, zusammengestellt. Spalte 2 enthält den Konzentrationsgradienten G_r unter der Wolframoberfläche, der durch Gleichung (80) gegeben ist und als „Reduktionsgradient" bezeichnet wurde, Spalte 3 den zu diesem Gradienten gehörige Bedeckungswert Θ_r, der sich im Gleichgewicht zwischen Verdampfung und Diffusion einstellt. Mit Hilfe dieses Wertes von Θ_r und der Emissionsgleichung (68) ist der in Spalte 4 angegebene Emissionsstrom errechnet worden. Da die Bedeckung Θ_r mit steigender Temperatur abnimmt, wodurch eine Vergrößerung der Austrittsarbeit eintritt, besitzt die Emission bei $\sim 2100^0$ K ein ausgeprägtes Maximum und fällt bei höheren Temperaturen auf den Wert des reinen Wolframs. Spalte 5 enthält die im Anschluß an Gleichung (81) errechnete und auch dort definierte Lebensdauer des Thoriumoxyds im Wolfram und die letzte Spalte die Aktivierungszeit, die der Größe k umgekehrt proportional ist und zwar für den Fall, daß unter der Oberfläche der Reduktionsgradient G_r besteht. Es ist das die Zeit, in der bei einer Änderung der Temperatur, die allerdings so klein sein muß, daß dabei der Gradient G_r nicht wesentlich mitgeändert wird, die Bedeckung auf den e-ten Teil des Gleichgewichtszustandes ansteigt.

f) Die Diffusion der Thoriumatome durch Wolfram. Langmuir nimmt, wie wir sahen, zur Erklärung der bei der Aktivierung durch Thoriumschichten auftretenden Vorgänge an, daß die Th-Atome durch das Kristallgitter der Kristallite, aus denen die Wolframdrähte bestehen, hindurchdiffundieren. Durch neuere Untersuchungen ist jedoch diese Annahme widerlegt worden.

Wird ein Wolframdraht in Wolframhexachloriddampf (WCl_6) mit ungefähr 1600^0 K geglüht, so scheidet sich auf seiner Oberfläche eine sehr dichte Schicht allerreinsten metallischen Wolframs ab[1]). Dabei erfolgt diese Abscheidung feinkristallin, wenn der benutzte Wolframdraht feinkristallin war, während ein Einkristalldraht (Pintschdraht) durch die Abscheidung in Form eines einzigen, sehr dichten Kristalles weiter wächst. Wie P. Clausing[2]) gezeigt hat, läßt sich nun ein mit feinkristallinem Überzug (ca. 20 Mikron dick) versehener Wolframdraht, dessen Seele Thoriumoxyd enthält, ebensogut und mit der gleichen Geschwindigkeit wie der Draht ohne Überzug durch Thoriumatome aktivieren. Im Gegensatz dazu ist jedoch die Aktivierung eines mit einkristallinem Überzug versehenen thoroxydhaltigen W-Drahtes auch bei den längsten Aktivierungszeiten nur in ganz geringem Umfange möglich, trotzdem die Seele des Drahtes genügend metallisches Th enthält.

[1]) Siehe z. B. A. E. Van Erkel, Physika 3, 76. 1923.
[2]) P. Clausing, Physika 7, 193. 1927.

Letzteres läßt sich dadurch zeigen, daß eine Aktivierung sofort möglich wird, wenn die dichte Oberflächenschicht z. B. durch Kathodenzerstäubung wieder von dem Draht entfernt ist. CLAUSING zieht aus diesen Versuchen den wohl berechtigten Schluß, daß die Diffusion der Th-Atome nicht durch das Kristallgitter des Wolframs, sondern nur zwischen den einzelnen Kristalliten hindurch erfolgen kann.

Durch diese Tatsache werden in die LANGMUIRsche Auffassung einige Widersprüche gebracht. Vor allem muß die Annahme der Nichtverschiebbarkeit der Th-Atome längs der Oberfläche des Wolframs fallen gelassen werden, da bei deren Aufrechterhaltung und dieser Form der Diffusion nur die Aktivierung eines verschwindend geringen Bruchteiles der Drahtoberfläche möglich wäre. Wird diese Annahme fallen gelassen, so verliert jedoch auch gleichzeitig die Trennung der Verdampfung in induzierte und spontane Verdampfung, durch die eine so plausible Erklärung der Aktivierungskurven ermöglicht wurde, an Berechtigung. Z. Z. sind jedoch diese Untersuchungen noch nicht so weit fortgeschritten, daß sie eine Klärung dieser Unsicherheiten und Aufstellung einer allgemeineren, von diesen speziellen Voraussetzungen freien Theorie ermöglichen.

g) Molekulare Adsorptionsschichten einiger weiterer Metalle auf Wolfram. Alle in diesem Paragraphen beschriebenen Erscheinungen und Verhältnisse sind jedoch nicht allein charakteristisch für Wolframdrähte, die Thoriumoxyd enthalten, sondern sie treten in prinzipiell gleichem Maße auch auf, wenn ein anderes Kathodenmaterial (z. B. Molybdän, Tantal oder Nickel) und auch Oxyde einer Reihe anderer Metalle verwendet werden.

Von DUSHMAN, DENNISON und REYNOLDS[1]) sind mit den gleichen oben beschriebenen Methoden die Aktivierungs- und Entaktivierungsvorgänge von Wolframdrähten mit einem Gehalt von Yt-, La-, Ce-, Zr- und U-Oxyd untersucht worden. Alle diese Metalle werden auf Wolfram in Form einatomarer Oberflächenschichten adsorbiert, wobei diese Schichten jedoch bei weitem nicht so stabil wie die Th-Schichten sind, da alle diese Metalle größere Diffusions- und Verdampfungsgeschwindigkeiten besitzen. (Tabellarische Zusammenstellung darüber siehe in der zitierten Arbeit.) Außerdem ist deren Polarisation auf der Wolframfläche geringer als die des Th-Atoms, so daß keines von ihnen imstande ist, die Austrittsarbeit des Wolframs soweit wie das Th zu erniedrigen. (Siehe Tabelle 17.) Besonders sei nochmals auf die Tatsache hingewiesen, daß alle diese Metalle, die eine Verringerung der Austrittsarbeit des

[1]) S. DUSHMAN, D. DENNISON und N. B. REYNOLDS, Phys. Rev. **29**, 903. 1927.

Unterlagenmaterials verursachen, gleichzeitig auch eine gegenüber dem theoretischen Wert zu kleine Emissionskonstante $\mathfrak{A}$ ergeben, während bei Oberflächenschichten, die eine Vergrößerung der Austrittsarbeit hervorgerufen (z. B. O_2-Moleküle auf W), eine zu große Emissionskonstante $\mathfrak{A}$ beobachtet wird. (Siehe § 4 dieses Kap.)

Tabelle 17

Emissionskonstanten des Wolframs bei einatomarer Bedeckung ($\Theta = 1$) mit verschiedenen Metallen.

Metall	Yt	La	Ce	Zr	U	Th
$\mathfrak{A}$	7,0	8,0	8,0	5,0	3,2	3,0
b_0	31 300	31 500	31 500	36 500	33 000	30 500
ψ_0 Volt	2,69	2,70	2,70	3,13	2,83	2,61

h) Vergleich zwischen der Emission kompakter Thoriumflächen und Thoriumadsorptionsschichten. In dem Abschnitt über die Elektronenemission reiner Metalle war bereits über die Untersuchung eines massiven Thoriumdrahtes durch C. Zwicker[1]) berichtet worden. Die Emissionskonstanten von Wolframdrähten, die mit einer einmolekularen Thoriumschicht ($\Theta = 1$) bedeckt sind, wurden von K. H. Kingdon in der bereits zitierten Untersuchung[2]) und von S. Dushman und J. W. Ewald[3]) bestimmt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse dieser drei Arbeiten in Tabelle 18 zusammengestellt, wobei

Tabelle 18.

Elektronenemission massiver Thoriumdrähte und molekularer Thorium-Adsorptionsschichten auf Wolfram.

Kathode	Beobachter	b_0 Grad	$\bar{\psi}_0$ Volt	$\mathfrak{A}$ Amp/cm² Grad²
massiver Thoriumdraht	Zwicker	39400	3,39	70
einmolekulare Thoriumschicht auf Wolfram	Kingdon	31200	2,68	7
	Dushman und Ewald[4])	30500	2,62	3,0

[1]) C. Zwicker, Proc. Amsterdam 24, 1. 1926. Über die Herstellung massiver, reinster Th-, Zr-, Ti- und Hf-Drähte siehe A. E. van Erkel u. J. H. de Boer, Zeitschr. f. anorganische u. allgemeine Chemie 148, 345. 1925. J. H. de Boer und J. D. Fast, ebenda 153, 1. 1926.

[2]) K. H. Kingdon, Phys. Rev. 24, 510. 1924.

[3]) S. Dushman und J. W. Ewald, Phys. Rev. 29, 87. 1927.

[4]) Dieser letztere Wert von Dushman und Ewald scheint der zuverlässigere zu sein, da bei diesem Versuche genauere Temperaturskalen, als sie Kingdon zur Verfügung standen, benutzt wurden.

b_0 bzw. ψ_0^- die auf den absoluten Nullpunkt extrapolierte Austrittsarbeit und $\mathfrak{A}$ die durch graphische Konstruktion ermittelte Konstante $Ae^{-\beta}$ bedeutet. Es zeigt also diese Tabelle, daß entsprechend unseren Betrachtungen der Dipoltheorie im vorigen Paragraphen die Austrittsarbeit einer einmolekularen Thoriumschicht tatsächlich geringer ist als die von kompakten Thoriumflächen[1]). Außerdem scheint die Adsorptionsschicht einen Temperaturkoeffizienten zu besitzen, so daß $\mathfrak{A}$ kleiner als der theoretische Wert von 60,2 Amp/cm² Grad² wird.

§ 3. Das Wolfram-Caesium-Problem.

Wir wollen uns jetzt erneut dem ebenfalls im wesentlichen von J. Langmuir für die Forschung erschlossenen Wolfram-Caesiumproblem zuwenden, das erst zu einem Teil in Kap. 5, § 7 bei Besprechung der Oberflächenionisation behandelt wurde. Es weicht dieses in wesentlichen Punkten von dem soeben besprochenen Wolfram-Thoriumproblem ab. Denn während dort die Fremdatome durch Diffusion aus dem Innern an die Oberfläche gelangen, treffen sie beim Caesiumproblem in einer nur durch den Dampfdruck festgelegten und daher von dem Zustand des Glühdrahtes unabhängigen Menge auf diesen auf. Auch beim Caesiumproblem ist es unsere Hauptaufgabe, einmal den Einfluß der Adsorptionsschicht auf die Elektronenaustrittsarbeit zu bestimmen, zum anderen aber über die Zusammensetzung der Adsorptionsschicht und über die Verdampfung der Cs-Atome von der Wolframfläche als Funktion der Temperatur und der Besetzungsdichte Aufschluß zu bringen, wobei wir noch zwischen Verdampfung von neutralen Atomen und Ionen unterscheiden müssen.

Beim Thoriumproblem war für die Untersuchungsmethodik ausschlaggebend die Existenz eines als Prüf- und Benutzungsgebietes bezeichneten Temperaturintervalls, in dem wegen des Verschwindens der Diffusion und Verdampfung eine gegebene Oberflächenbeschaffenheit ungeändert erhalten bleibt, so daß durch einfache Strommessung, bei der Prüftemperatur Aufschluß über diese zu erhalten war. Im Gegensatz dazu ist beim Cs-Problem ein solches Gebiet nicht vorhanden. Denn da die Zufuhr[2]) $\underset{\leftarrow}{s}^{\times}$ der Cs-Atome unabhängig von der Temperatur des Glühdrahtes ist, aber nicht die Verdampfung der

[1]) Von Dushman und Ewald ist in der unter [3]) auf voriger Seite zitierten Arbeit die gleiche Beobachtung an Zirkonschichten auf Wolfram und massiven Zirkondrähten gemacht worden.

[2]) Ebenso wie in Kap. 5, § 7 bezeichnet auch hier ein nach links weisender Pfeil eine Teilchenströmung zur Glühoberfläche hin, ein rechts gerichteter von der Glühoberfläche fort.



adsorbierten Atome, ist mit einer Änderung der Temperatur im allgemeinen auch stets eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit verbunden. Aber gerade durch die Konstanz von $\underleftarrow{s}^{\times}$, das zudem auf dem schon früher besprochenen Wege in den meisten Fällen leicht bestimmt werden kann, sind dem Experimentator Untersuchungsmethoden in die Hand gegeben, die einen tieferen Einblick als bisher vor allem in die Wirkung der Adsorptionsschicht ermöglichen. Wir wollen jetzt zunächst die Untersuchungen über die Elektronenemission reiner und mit atomarem Sauerstoff bedeckter W-Drähte im Cs-Dampf behandeln und erst im Anschluß daran die Frage der Adsorption und der Verdampfung der Cs-Atome.

a) Die Elektronenemission von Wolframdrähten im Cs-Dampf.

Um den prinzipiellen Verlauf der Emissionscharakteristiken zu zeigen, sind in Fig. 25 von J. A. BECKER[2]) gemessene Elektronenströme eines reinen (Kurve A) und eines oxydierten (Kurve B) Wolframdrahtes für den gleichen ungesättigten Cs-Dampfdruck wiedergegeben. Bei diesen Kurven sind im wesentlichen drei Teile zu unterscheiden. Bei tieferen Temperaturen (im Gebiet I) nimmt der Strom mit der Temperatur zu und zwar liegen bei der Darstellung von log i über $\frac{1}{T}$ die Meßwerte auf einer Geraden[2]). An dieses Gebiet schließt

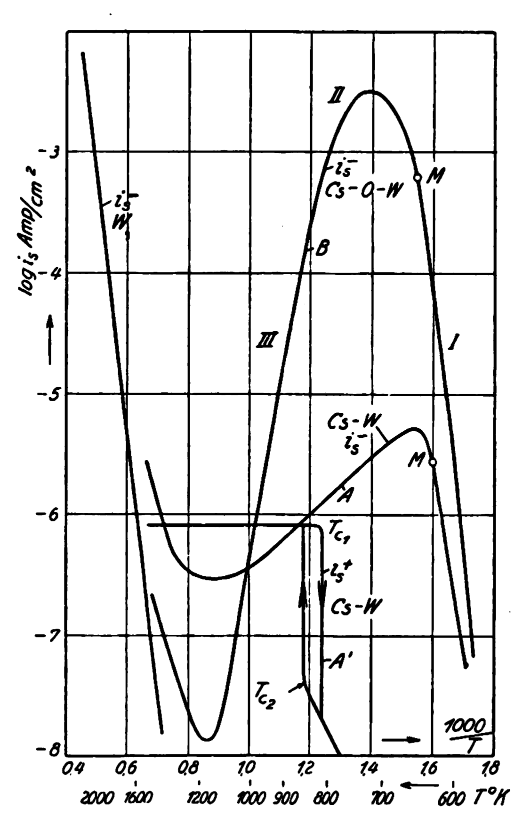


Fig. 25. Die Elektronen- und Ionenemission von reinem und oxydiertem Wolfram in Cs-Dampf (nach BECKER).

[1]) J. A. BECKER, Phys. Rev. 28, 341. 1926.

[2]) Es sind hier immer die Sättigungsströme (evtl. auch die reduzierten Sättigungsströme) gemeint, ohne daß dies im einzelnen immer wieder hervorgehoben wird.

sich ein Übergangsgebiet II, in dem der Strom ein Maximum erreicht. Darauf nimmt er trotz steigender Temperatur wieder ab und geht in das wiederum geradlinig verlaufende Gebiet III über. Bei noch weiterer Steigerung der Temperatur über III hinaus durchlaufen die Kurven ein Minimum und nähern sich der für reines Wolfram gültigen Geraden[1]): Qualitativ könnte dieser Kurvenverlauf folgendermaßen erklärt werden. Bei den tieferen Temperaturen (Gebiet I) bildet sich auf dem Wolframdraht eine dichte Cs-Adsorptionsschicht aus, die mit steigender Temperatur dünner wird und bei höheren Temperaturen vollkommen verschwindet. Da nun, wie wir in Kap. 8, § 1 mit Hilfe der Dipoltheorie plausibel machten und wie durch die Beckersche Messung bestätigt wird, die resultierende Austrittsarbeit des W-Drahtes bei einer gewissen Bedeckung durch einen elektro-positiven Stoff ein Minimum zu besitzen und sowohl bei dichterer, wie dünnerer Besetzung wieder größer zu werden scheint, so muß bei einer Temperatursteigerung im Anfangsbereich I, in dem anfänglich eine dichte Adsorptionsschicht besteht, wegen der mit der Temperaturänderung verbundenen Verringerung der Austrittsarbeit der Strom rascher zunehmen, als dies bei konstant bleibender Austrittsarbeit der Fall wäre. Temperatursteigerung und Änderung der Austrittsarbeit unterstützen sich im Gebiet I. Sobald jedoch die für die Austrittsarbeit günstigste Bedeckung erreicht ist (es ist dies an dem mit M bezeichneten Punkten der Fall), kann eine weitere Erhöhung der Temperatur und die damit verbundene Verringerung von Θ nurmehr eine Vergrößerung der Austrittsarbeit im Gefolge haben, so daß sich in den Gebieten II und III Temperatursteigerungen und Änderungen der Austrittsarbeit entgegenarbeiten. Sobald die Vergrößerung der Austrittsarbeit überwiegt, nimmt die Elektronenemission mit der Temperatur ab. Die Kurven für reine und oxydierte W-Drähte unterscheiden sich dabei nur quantitativ, da auf den oxydierten W-Drähten wegen ihrer größeren Elektronenaffinität die Cs-Atome bis zu höheren Temperaturen adsorbiert bleiben, und da außerdem bei der günstigsten Bedeckung die resultierende Austrittsarbeit bei oxydiertem Wolfram geringer ist als bei reinem Wolfram.

In Fig. 26 sind nach J. Langmuir und K. H. Kingdon[2]) die gleichen Messungen unter Beschränkung auf die Gebiete I—III für verschiedene gesättigte Cs-Dampfdrucke wiedergegeben. Die Röhrentemperatur,

[1]) Auch die Kurve des oxydierten Wolframs nähert sich der des reinen Wolframs, da bei hohen Temperaturen die adsorbierten Sauerstoffmoleküle verdampfen.

[2]) J. Langmuir und K. H. Kingdon, Proc. Roy. Soc. London, 61 107. 1925.



die den Sättigungsdruck kennzeichnet, ist an jeder Kurve angeschrieben. Durch eine Druckänderung werden also die Kurven unter angenäherter Beibehaltung ihrer Form nur parallel zueinander verschoben. Be-

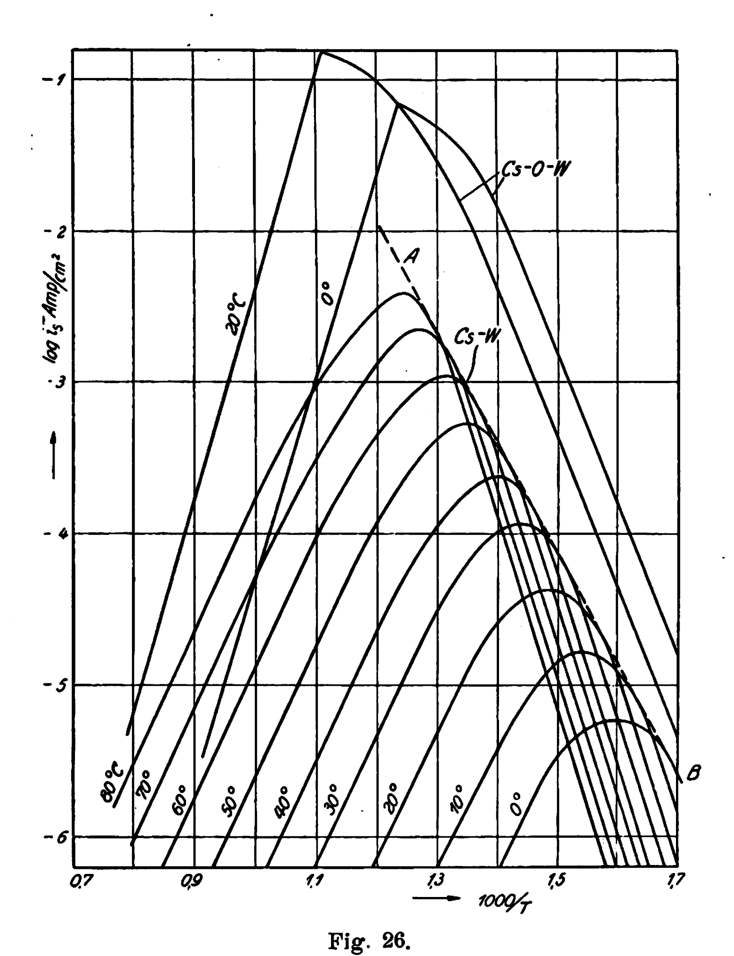


Fig. 26.

Elektronenemission von reinem und oxydiertem Wolfram in Cs-Dampf (nach Langmuir und Kingdon).

merkenswert ist die Einhüllende dieser Kurvenschar, die Gerade A B, auf deren Bedeutung später noch zurückzukommen ist, ebenso wie auf die empirische Gleichung, die Langmuir und Kingdon für die Gebiete I und III entwickeln:

$$i^{-} = \alpha \, (s^{\times})^{\gamma} \, e^{-\frac{\beta}{T}} \text{ Amp/cm}^2 \tag{85}$$

in der α, β und γ Konstante sind, die aus der graphischen Darstellung ermittelt werden können und die Bedeutung

$$\gamma = \frac{\partial \ln i^-}{\partial \ln s^\times} \quad \text{und} \quad \beta = -\frac{\partial \ln i^-}{\partial \frac{1}{T}}$$

besitzen.

b) Die Aktivierungskurven und die Bestimmung von N_0. Der Verlauf der Emissionskurven läßt sich somit qualitativ durch eine Temperaturabhängigkeit der Besetzungsdichte Θ erklären. Mit Hilfe einer von Becker angegebenen Methode ist es nun möglich, Θ für jede gewünschte Meßtemperatur zu bestimmen und so für die besprochene Deutung direkte quantitative Unterlagen zu gewinnen.

Wir sahen im Kap. 5, § 7, daß bei höheren Temperaturen, wenn eine die Ionen fortführende äußere Spannung vorhanden ist, die Wolframoberfläche frei von adsorbierten Cs-Atomen bleibt, da dann alle auftreffenden Atome sofort wieder verdampfen, und zwar zum überwiegenden Teil als positive Ionen, so daß außerdem durch Messung des Ionenstromes die nur von Druck und Temperatur des Dampfraumes abhängige Zahl $\underleftarrow{s}^{\times}$ der auf den Draht auftreffenden Teilchen leicht bestimmt werden kann. Wird von einem solchen Zustand völliger Reinheit der Oberfläche ausgehend die Temperatur des Glühdrahtes zur Zeit $t = 0$ plötzlich soweit erniedrigt, daß alle auf den Draht auftreffenden Cs-Atome adsorbiert werden, und wird als Funktion der Zeit der von der Oberfläche emittierte und mit der Bedeckung Θ zunächst zunehmende Elektronenstrom beobachtet, so lassen sich aus diesen „Aktivierungskurven", wie wir sie entsprechend der Bezeichnung beim Wolfram-Thorium-Problem nennen wollen, über die Wirkung der Adsorptionsschicht wertvolle Aussagen gewinnen, wenn gleichzeitig der Nachweis erbracht werden kann, daß wenigstens in einem gewissen Θ-Bereich tatsächlich alle auf den Draht auftreffenden Atome adsorbiert werden und eine Wiederverdampfung erst bei Annäherung an die Gleichgewichtsbedeckung merklich beginnt. Denn es ist dann als Funktion der Zeit mit Hilfe von $\underleftarrow{s}^{\times}$ sowohl die Bedeckung Θ, wie der Elektronenstrom i^- bekannt, so daß wir hier die Möglichkeit einer direkten und von allen unkontrollierbaren Annahmen freien Nachprüfung der Beziehung zwischen diesen beiden Größen besitzen.

In Fig. 27 ist eine Reihe solcher Aktivierungskurven aus der Arbeit von Becker für einen oxydierten Wolframdraht bei verschiedenen Aktivierungstemperaturen wiedergegeben, und zwar ist der gemessene Elektronenstrom in logarithmischem Maßstab über der Aktivierungszeit



aufgetragen. Vor Beginn jedes Versuches wurde die Drahtoberfläche durch Erhitzen auf 1040^0 K und Anlegen einer negativen, die Ionen fortführenden Spannung von den Cs-Atomen gereinigt. Bei niedrigen Aktivierungstemperaturen ist in den ersten 80 Sek. wegen der großen Austrittsarbeit, die der geringen, nur langsam mit der Zeit zunehmenden Besetzungsdichte entspricht, überhaupt noch kein Elektronenstrom festzustellen. Sobald der Strom jedoch meßbar wird, sehen wir, daß er außerordentlich schnell mit der Zeit zunimmt, daß die Zunahme von log i⁻ bis in die Nähe des maximalen Wertes linear mit der Zeit erfolgt und daß bei Aktivierungstemperaturen unterhalb 655^0 der Strom nach Erreichen dieses maximalen Wertes wieder absinkt, wobei die Maxima bei allen Temperaturen nach gleich langer Aktivierungszeit erreicht werden.

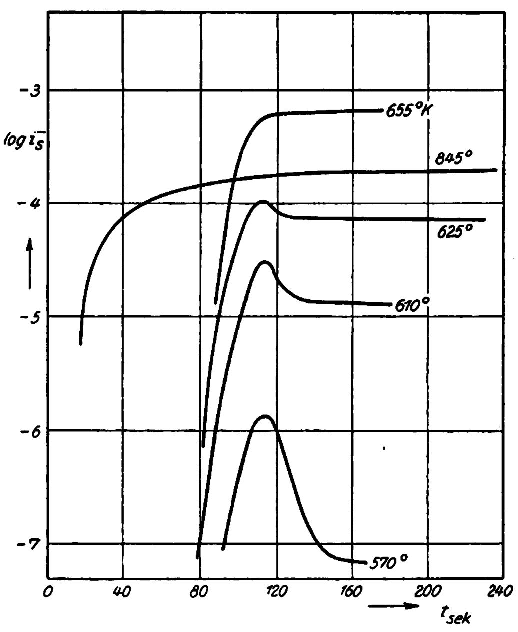


Fig. 27. Aktivierungskurven eines Cs-O-W-Drahtes bei verschiedenen Temperaturen (nach BECKER).

Die Kurven bestätigen uns das früher Gesagte, daß nämlich bei einer gewissen Besetzungsdichte die Austrittsarbeit ein Minimum besitzt und sowohl bei größerem, wie kleinerem Θ wieder zunimmt, ohne daß allerdings über den günstigsten Wert von Θ hier schon etwas ausgesagt werden kann. Auf jeden Fall aber müssen[1]) wir allen Maxima der Aktivierungskurven den gleichen Wert von Θ, den wir mit Θ_{opt} bezeichnen wollen, zusprechen. Da nun die Zeit t_m, in der diese Maxima erreicht werden, unabhängig von der Aktivierungstemperatur ist, kann bis zur Erreichung von Θ_{opt} eine wesentliche spontane oder induzierte Verdampfung von Cs-Atomen noch nicht vorhanden sein, denn anderenfalls müßte wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Verdampfung t_m mit der Aktivierungstemperatur zunehmen. Das Fehlen der Verdampfung wird noch durch folgenden experimentellen Befund bestätigt.

[1]) Falls der Potentialsprung der Doppelschicht für diesen Wert von Θ als temperaturunabhängig angesehen werden kann.

Bei einer Erhöhung des Dampfdruckes wird zwar, wie Fig. 28 zeigt, die Zeit t_m bedeutend kleiner, jedoch bleibt das Produkt $i^+ \cdot t_m$ konstant, wobei i^+ der bei hohen Drahttemperaturen gemessene, $\overset{\times}{\underset{\leftarrow}{s}}$ proportionale Ionenstrom ist. Es ist also die Zahl der Atome, die zur günstigsten Bedeckung gebraucht wird, unabhängig sowohl vom Dampfdruck, wie von der Aktivierungstemperatur. Mit Annäherung an die Gleichgewichtsbedeckung muß natürlich eine Verdampfung von Cs-Atomen beginnen, wie auch aus der Aktivierungskurve bei 845° in Fig. 27 hervorgeht, die ähnlich wie die Thoriumaktivierungskurve (Fig. 22) verläuft.

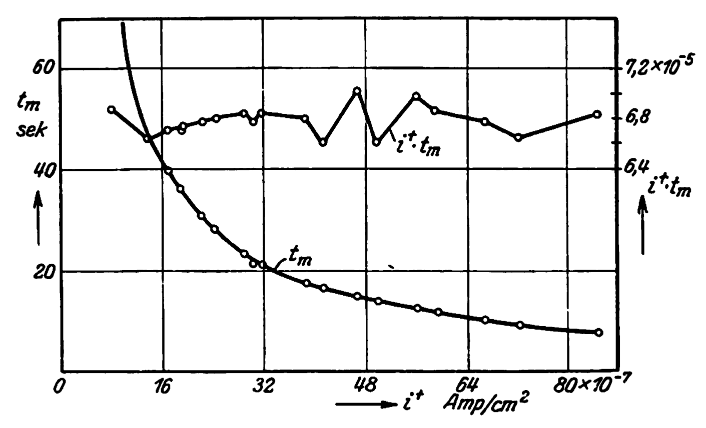


Fig. 28. Aktivierungszeit t_m als Funktion des Druckes (nach BECKER).

Das Fehlen der induzierten Verdampfung bei der Adsorption von Caesium bis zu hohen Besetzungsdichten läßt sich nur durch eine beträchtliche Verschiebbarkeit der Cs-Atome auf der W-Oberfläche erklären. Es scheint ein Cs-Atom (im Gegensatz zu der LANGMUIRschen Anschauung über das Verhalten eines adsorbierten Th-Atoms) keinen festen Platz auf der Oberfläche zu besitzen, so daß auch ein Atom, das während des Aktivierungsvorganges von außen kommend auf ein bereits adsorbiertes Cs-Atom auftrifft, trotzdem an der Oberfläche haften bleibt und die gleichmäßige Bedeckung durch Verschiebung auf der Oberfläche hergestellt wird.

Durch eine Reihe von Versuchen bestimmte BECKER unter Berücksichtigung der Rauhigkeit der Oberfläche durch den LANGMUIRschen Rauhigkeitsfaktor (s. vorigen Paragraphen) das Produkt $\overset{\times}{\underset{\leftarrow}{s}} \cdot t_m$ und somit die Zahl N_{opt} der bei günstigster Besetzung adsorbierten Cs-Atome. Er erhält dabei für reine Wolframoberflächen

$$N_{opt} = 3{,}7 \cdot 10^{14} \text{ Atome/cm}^2$$

und für oxydierte Wolframoberflächen den 10% größeren Wert

$$N_{opt} = 4{,}1 \cdot 10^{14} \text{ Atome/cm}^2.$$

Andererseits versucht BECKER die bei einmolekularer Schicht auf der Oberfläche adsorbierte Zahl von Cs-Atomen mit Hilfe des Atomdurchmessers des Caesiums zu errechnen, wobei dieser aus dessen Dichte und Kristalleigenschaften bestimmt wird. Er erhält dabei

$$N_0 = 3{,}8 - 4{,}0 \cdot 10^{14} \text{ Atome/cm}^2.$$

Allerdings muß dieser Wert mit großem Vorbehalt aufgenommen werden, denn es ist die Berechnung wegen unserer mangelhaften Kenntnisse der Kristallstruktur des Cs nur unsicher fundiert, und es muß außerdem fraglich erscheinen, ob der aus den Eigenschaften des kompakten Caesiums errechnete Atomdurchmesser auch für die Atome der Adsorptionsschicht ohne weiteres gültig ist. Wir sehen aber, daß dieser errechnete Wert von N_0 recht gut mit dem für reines Wolfram experimentell bestimmten Wert von N_{opt} zusammenfällt, so daß wohl die von BECKER ausgesprochene Annahme einiges für sich hat, daß $N_{opt} = N_0$ und somit im Maximum der Aktivierungskurven $\Theta = 1$ ist. Am meisten wird diese Annahme durch den Verlauf der Aktivierungskurven (Fig. 27) gestützt. Denn würde man mit LANGMUIR und KINGDON annehmen, daß eine Überbesetzung der Schicht ($\Theta > 1$) nicht möglich ist, daß vielmehr die günstigste Bedeckung bei $\Theta \sim 0{,}9$ liegt, so ließe sich die zwischen $\Theta = 0{,}9$ und $\Theta = 1$ erfolgende Vergrößerung der Austrittsarbeit nur durch eine zunehmende Querbeeinflussung der Dipole erklären. Dabei müßte deren entpolarisierende Wirkung so stark sein, daß der Potentialsprung $\Delta\varphi_m$ der Fremdatomdoppelschicht trotz steigender Dipolzahl abnimmt. Eine, wenn auch schwächere Querbeeinflussung müßte dann jedoch ebenso schon bei $\Theta < \Theta_{opt}$ vorhanden sein. Aus dem linearen Anstieg von $\log i^-$ mit der Dipolzahl bis Θ_{opt} geht aber hervor, daß ein solcher Effekt sicherlich nicht vorhanden ist. Es wird daher die für $\Theta > \Theta_{opt}$ eintretende Vergrößerung der Austrittsarbeit wahrscheinlich doch durch eine Überbesetzung der Wolframfläche ($\Theta > 1$) zu erklären sein. Es ist auch plausibel, daß der Durchgriff des Wolframs durch die erste Cs-Schicht stark genug ist, um auch noch eine zweite Schicht zu fesseln. Eine 3-Atom-Schicht wäre allerdings schon sehr unwahrscheinlich.

Daß auf oxydierten Wolframdrähten die experimentell bestimmte Zahl N_{opt} größer als auf reinem Wolfram und größer als das errechnete N_0 ist, erklärt BECKER damit, daß zwar auf reinem Wolfram die adsorbierten Cs-Atome ungefähr die Eigenschaften des neutralen Atoms,

vor allem deren Durchmesser besitzen, daß aber auf oxidierten Wolframflächen wegen deren größerer Elektronenaffinität die Elektronen weitgehend aus der Cs-Schicht nach innen gezogen werden, die Cs-Teilchen daher einen kleineren Durchmesser besitzen und N_0 größer als auf reinem Wolfram sein kann.

c) Zusammenhang zwischen Besetzungsdichte und Austrittsarbeit. Aus den Versuchen des vorigen Abschnittes ging hervor, daß bis nahe an die günstigste Bedeckung Θ_{opt} heran, sowohl $\log i^-$ wie Θ linear mit der Aktivierungszeit zunimmt. Es wird dadurch die in § 1 dieses Kap. durch Gleichung (66a) angenommene Proportionaliätt zwischen Besetzungsdichte und Potentialsprung der Doppelschicht bis kurz vor Erreichung von Θ_{opt} tatsächlich bestätigt; ferner ist direkt erwiesen, daß oberhalb eines gewissen Θ-Wertes eine dichtere Besetzung eine Verkleinerung des Potentialsprunges $\Delta \varphi_m$ hervorruft. Es ist dadurch jetzt ohne weiteres verständlich, daß im Gebiet I der Emissionskurven (Fig. 25) der Strom mit größer werdendem Dampfdruck abnimmt, da bei gegebener Temperatur die Besetzungsdichte mit dem Druck zunimmt.

Wir hatten schon früher auf die Einhüllende A B der Kurvenschar in Fig. 26 aufmerksam gemacht. Längs dieser Kurve ist die Besetzung Θ und folglich auch die Emission unabhängig vom Dampfdruck. Es ist für alle Punkte dieser Geraden $\Theta = \Theta_{opt} = \text{const}$, so daß für diesen einen Fall direkt die Änderung des Elektronenstromes mit der Temperatur bei konstantem Θ und auch daraus die zu Θ_{opt} gehörige Minimum-Austrittsarbeit bestimmt werden kann. (Da in dem Diagramm $\log i^-$ und nicht $(\log i^- - 2 \log T)$ über $\frac{1}{T}$ aufgetragen ist, kann allerdings die Gerade A B nicht direkt zu dieser Bestimmung benutzt werden.) Becker führt diese Berechnung durch und findet aus den in Fig. 26 wiedergegebenen Messungen von Langmuir und Kingdon für Adsorptionsschichten auf reinem Wolfram $\psi^-_{\Theta_{opt}} = 1{,}36$ Volt. Einen etwas anderen Weg zur Bestimmung der Austrittsarbeit für Cs auf oxydiertem Wolfram beschreitet K. H. Kingdon[1]). Er läßt zuerst auf dem kalten Heizdraht eine dichte Cs-Adsorptionsschicht sich ausbilden und bringt darauf das ganze Entladungsgefäß in flüssige Luft, so daß der Cs-Dampfdruck vernachlässigbar klein wird und keine neuen Cs-Atome mehr auf den Draht auftreffen. Wird jetzt plötzlich der Glühdraht angeheizt, so tritt der umgekehrte Vorgang wie bei der Aktivierung ein, indem die Cs-Atome von der Oberfläche verdampfen, ohne daß

[1]) K. H. Kingdon, Phys. Rev. 24, 510. 1924.

neue nachgeliefert werden. Da jedoch die Verdampfung, wie wir noch sehen werden, mit abnehmender Besetzung sehr rasch zu Null wird, sinkt Θ nur auf einen gewissen, für jede Temperatur charakteristischen Endwert. Wird während dieses Entaktivierungsvorganges der Elektronenstrom gemessen, so ergeben sich Kurven, die den Aktivierungskurven entsprechen, indem zuerst bis zu Erreichung von Θ_{opt} der Strom ansteigt und darauf bei kleiner werdendem Θ wieder abnimmt. Durch Wahl der entsprechenden Entaktivierungstemperatur kann nun leicht die Besetzung Θ_{opt} hergestellt und durch Strommessung bei tiefer liegenden Temperaturen, bei denen sich die Oberflächenbeschaffenheit dann nicht mehr ändert, und graphische Auswertung die Konstante $\mathfrak{A}$ bzw. b_0 bestimmt werden. Kingdon erhält auf diese Weise für oxidierte Wolframdrähte $b_0 = 83000$ ($\psi^- = 0{,}71$ V) und $\mathfrak{A} = 0{,}001$ Amp/cm², also einen Wert der Austrittsarbeit, der bedeutend tiefer liegt als der von Becker für Adsorptionsschichten auf reinem Wolfram bestimmte. Dieser Unterschied der Austrittsarbeiten ist wohl nur durch die größere Zahl von Dipolen, welche die oxydierten Wolframdrähte bei dichtester Bedeckung pro cm² besitzen, zu erklären. Denn die auf der oxydierten Wolframfläche stärker polarisierten Cs-Atome haben zunächst einmal die sehr starken Sauerstoff-Wolfram-Dipole zu kompensieren, so daß die resultierende Austrittsarbeit für Cs-Adsorptionsschichten auf oxydiertem Wolfram bei gleicher Dipol-Zahl wahrscheinlich nicht kleiner sein könnte als auf reinem W.

d) Die Abhängigkeit der Besetzungszahl Θ von der Temperatur. Die in Fig. 27 wiedergegebenen Aktivierungskurven wurden alle von völliger Reinheit der Wolframoberfläche ausgehend aufgenommen. Wählt man jedoch als Ausgangspunkt eines solchen Aktivierungsvorganges einen Zustand des Drahtes, bei dem bereits eine gewisse Bedeckung vorhanden ist, so wird, nachdem zur Zeit $t = 0$ die Temperatur des Drahtes auf eine möglichst niedrige Prüftemperatur gebracht ist, das Maximum der Aktivierungskurve bereits nach einer kürzeren Zeit t'_m erreicht sein, welche gleich $(\Theta_{opt} - \Theta) \cdot t_m$, also für $\Theta_{opt} = 1$ dem Werte $(1 - \Theta)$ proportional ist. Durch Aufnahme solcher Normalaktivierungskurven sind wir also in der Lage, die Bedeckung $\Theta_{opt} - \Theta$ und bei bekanntem Θ_{opt} den Wert Θ selbst für jeden beliebigen Zustand des Drahtes, in dem nur $\Theta < \Theta_{opt}$ ist, zu bestimmen.

Die Ergebnisse einer solchen Untersuchung, wie sie von Becker mit einer Prüftemperatur von 550° K für Wolframdraht in ungesättigtem Cs-Dampf von konstantem Druck ausgeführt wurde, zeigt der glatt verlaufende Teil der Kurve von Fig. 29. Um die Bedeutung der eingezeichneten Abzweigungen zu erläutern, müssen wir näher auf den früher

bereits diskutierten Unterschied in der Bedeckung bei Ionen- und Elektronenstrommessung eingehen. Der in Fig. 29 glatt verlaufende, bei höheren Temperaturen sich asymptotisch dem Wert Null nähernde und mit Θ_i- bezeichnete Kurventeil gibt die Bedeckung der Oberfläche bei Messung des Elektronenstromes an. Da sich in diesem Falle um den Glühdraht herum eine dichte Raumladungswolke der emittierten und vom äußeren Feld zurückgeworfenen Ionen ansammelt, ist auch bei den höheren Temperaturen immer noch eine gewisse, wenn auch geringe Bedeckung vorhanden. Anders bei ständiger Fortführung der positiven Ionen, wie sie bei der Messung des Ionenstromes realisiert ist.

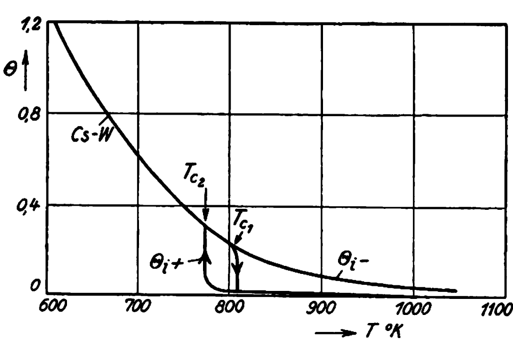


Fig. 29. Die Besetzungszahl Θ als Funktion der Temperatur bei Ionen- und Elektronenstrommessung (nach BECKER).

Wir sahen schon früher, daß dann bei höheren Drahttemperaturen alle auftreffenden neutralen Cs-Atome sofort wieder ionisiert verdampfen und die W-Oberfläche fast vollkommen frei von adsorbierten Cs-Atomen bleibt. Durch die Fig. 29 wird dies bestätigt, denn nach den mit Θ_i+ bezeichneten Kurven beträgt die Bedeckung, die ebenso wie Θ_i- durch Aufnahme von Aktivierungskurven ($\ln i^- = f(t)$) festgestellt wird, oberhalb der kritischen Temperatur T_{c_1} nur wenige Prozent. Wird jedoch die kritische Temperatur unterschritten, so bildet sich auf dem Draht durch einen unstetigen Übergang sofort eine Bedeckung von ca. 20 % aus. Da bei dieser Besetzung die Ionenverdampfung gegenüber der neutralen Verdampfung schon nicht mehr in Frage kommt, sind unterhalb T_{c_1} Unterschiede in der Bedeckung bei Ionen- und Elektronenstrommessung nicht mehr zu beobachten. Die kritische Temperatur, bei der diese Unstetigkeit auftritt, ist dabei bei Erhöhung bzw. Erniedrigung der Temperatur verschieden, wie aus Fig. 29 zu ersehen ist. Die Betrachtungen der Labilität, die eng mit den Verdampfungsfragen zusammenhängen, sollen jedoch erst im nächsten Abschnitt mit diesen gemeinsam gebracht werden. Zu bemerken ist noch, daß sich die Bedeckung bei oxydierten Wolframdrähten ähnlich wie bei reinem Wolfram verhält[1]), nur daß an die oxydierte Oberfläche die Cs-Atome fester gebunden

[1]) Siehe BECKER, l. c.

sind und erst bei höheren Temperaturen verdampfen, wie schon aus dem Verlauf der Emissionskurve in Fig. 25 geschlossen wurde.

e) Die Verdampfung von neutralen und ionisierten Cs-Atomen. Es soll jetzt noch die Verdampfung der Cs-Atome, vor allem aber zur Aufklärung der Labilität der Ionenemission die Verdampfung der Ionen etwas näher betrachtet werden. In Fig. 30 sind nach TH. J. KILLIAN[1]) die Ionenströme von einem Wolframdraht in Rb-Dampf, (es treten in diesem die gleichen Erscheinungen wie im Cs-Dampf auf), bei verschiedenen Drucken dargestellt. Jede Kurve besteht, wie schon in Kap. 5, § 7 besprochen wurde, aus drei Teilen. Und zwar einem von T unabhängigen Teil, in dem praktisch alle auftreffenden Cs-Atome sofort ionisiert wieder verdampfen, einem mit abnehmender Temperatur stark abfallenden Teil und einem unstetigen Übergang zwischen beiden, der eine Hysteresis besitzt.

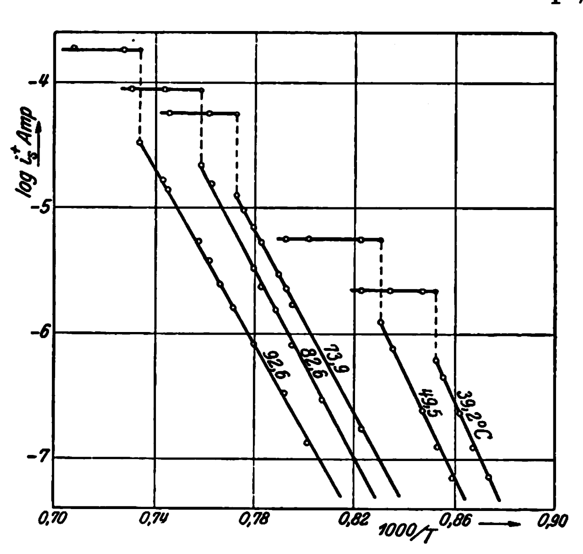


Fig. 30. Der positive Ionenstrom eines Wolfram-Drahtes in Rb-Dampf als Funktion der Temperatur und des Druckes (nach J. KILLIAN).

Allerdings ist von KILLIAN weder die Unstetigkeit noch die Hysteresisschleife hinreichend erkannt und beobachtet worden, beides geschah vielmehr erst durch BECKER. In Fig. 25, in der neben den Elektronenströmen auch die Ionenströme des Cs von reinem Wolframdraht durch die Kurve A′ wiedergegeben sind, ist die Hysteresisschleife mit eingezeichnet. Bei Vergleich der Ionen- und Elektronenemission zeigt sich, wie schon aus Fig. 25, daß wohl bei Fortführung der positiven Ionen die Unstetigkeit vorhanden ist, aber nicht, wenn sie, wie bei Messung des Elektronenstromes, zurückgehalten werden.

Da eine eingehende Diskussion der Verdampfungsvorgänge zu umfangreich wäre, wollen wir uns hier mit einer mehr qualitativen Beschreibung begnügen, um wenigstens die Ursache der Unstetigkeit in

[1]) TH. J. KILLIAN, Phys. Rev. 27, 578. 1926.

der Ionenemission und die Stabilitätskriterien finden zu können, im übrigen aber auf die Arbeit von BECKER verweisen, der Verdampfungskurven angibt. Die Verdampfung der Cs-Atome von einer Wolfram-Oberfläche hängt sowohl von der Bedeckung Θ wie von der Temperatur ab. Was zuerst die Ionenverdampfung anbetrifft, so ist eine solche bei Temperaturen unterhalb 700—800° K überhaupt nicht merklich vorhanden. Für eine bestimmte höher liegende Temperatur nimmt sie bei geringer Besetzung zunächst proportional mit Θ zu. Da jedoch mit dichter werdender Besetzung infolge der Verringerung der Elektronenaustrittsarbeit der Ionisierungsgrad sehr schnell abnimmt, erreicht die Ionenverdampfung schon bei einer Oberflächenbesetzung von wenigen Prozenten ein Maximum, um bei größeren Werten von Θ rapide abzunehmen, und bei 40—50 %iger Besetzung auch bei höheren Temperaturen ganz zu verschwinden. Im Gegensatz dazu nimmt die neutrale Verdampfung der Cs-Atome sowohl mit der Bedeckung, wie mit der Temperatur angenähert nach einer Exponentialfunktion zu und zwar so, daß eine merkliche Verdampfung erst beginnt, wenn Θ ungefähr 60 % seines im Gleichgewicht vorhandenen Wertes besitzt. Betrachten wir jetzt einen Wolframdraht im Cs-Dampf bei niedrigen Temperaturen, von dem durch eine äußere Spannung alle verdampfenden Ionen sofort weggeführt werden, so daß sich keine Raumladung um ihn herum ausbilden kann. Es treffen dann auf die Oberfläche nur neutrale Cs-Atome in einer konstanten und von der Glühdraht-Temperatur unabhängigen Zahl auf, und es stellt sich eine Oberflächenbedeckung ein, die durch das Gleichgewicht zwischen auftreffender und wieder verdampfender Zahl von Atomen gegeben ist.

$$\underset{\leftarrow}{s}^{\times} = \underset{\rightarrow}{s}^{\times} + \underset{\rightarrow}{s}^{+} \tag{86}$$

Bei einer Erhöhung der Temperatur setzt nun zunächst eine verstärkte Verdampfung von neutralen Atomen ein. Weil damit aber eine Verringerung von Θ und rückwirkend auch der Verdampfung verbunden ist, stellt sich eine neue Gleichgewichtbedeckung ein. Bei größeren Werten von Θ ist hierbei die Ionenemission noch vernachlässigbar klein. Jedoch von $\Theta \sim 0{,}4$ an beginnt diese bemerkbar zu werden und nimmt, wie wir sahen, im Gegensatz zur neutralen Verdampfung mit kleiner werdendem Θ zu. Zunächst ist dabei noch

$$-\frac{d\,\underset{\rightarrow}{s}^{\times}}{d\,T} > \frac{d\,\underset{\rightarrow}{s}^{+}}{d\,T} \tag{87}$$

genauer beschrieben

$$-\frac{\partial\,\underset{\rightarrow}{s}^{\times}}{\partial\,\Theta} \cdot \frac{\partial\,\Theta}{\partial\,T} > \frac{\partial\,\underset{\rightarrow}{s}^{+}}{\partial\,\Theta} \cdot \frac{\partial\,\Theta}{\partial\,T} \tag{87a}$$

d. h., bei einer differentiellen Temperatursteigerung und der damit verbundenen Verringerung von Θ ist die Abnahme von $\underset{\rightarrow}{s}^{\times}$ noch größer als die Zunahme von $\underset{\rightarrow}{s}^{+}$. Ist jedoch bei einer Erhöhung der Temperatur diese Bedingung nicht mehr erfüllt, so tritt eine Vergrößerung der Ionenemission auf, die durch die Verringerung der neutralen Verdampfung nicht mehr kompensiert werden kann. Es nimmt daher die Bedeckung Θ noch weiter ab, womit aber wieder eine verstärkte Ionenverdampfung verbunden ist, so daß bei Überschreitung der in Fig. 29 mit T_{c_1} bezeichneten kritischen Temperatur alle adsorbierten Cs-Atome sprunghaft von der Oberfläche verdampfen, und zwar zum überwiegenden Teil als Ionen. Ein ballistisches Galvanometer, das zur Ionenstrommessung in den äußeren Kreis eingeschaltet ist, zeigt bei Überschreitung dieses kritischen Punktes einen Stromstoß, der den stationären Ionenstrom um ein Vielfaches übersteigen kann. Die entsprechende Instabilität ist auch bei einer darauffolgenden Erniedrigung der Temperatur zu beobachten, wobei jedoch die kritische Temperatur niedriger als T_{c_1} ist, so daß sich die in Fig. 25 und 29 gezeichneten Hysteresisschleifen ergeben.

Dieser Überlegung nach sind also alle bei Elektronenstrommessungen möglichen Bedeckungszustände für $T > T_{c_1}$ bei Messung der Ionenströme instabil. Es läßt sich dies auch einfach zeigen, indem mit einer die Elektronen fortführenden Spannung der betreffende Zustand eingestellt und darauf die Spannung umgepolt wird. Dabei zeigt sich als Beweis dafür, daß sich die Oberfläche momentan von Fremdatomen reinigt, ebenfalls im ballistischen Galvanometer ein starker Stromstoß.

f) Die Austrittsarbeit der Elektronen und Ionen. Wir sahen bereits, daß es wegen der Veränderung von Θ mit der Temperatur nicht ohne weiteres möglich ist, aus den in Fig. 25 und 26 wiedergegebenen Messungen die Austrittsarbeit der Ionen und Elektronen zu bestimmen. Es sind dazu vielmehr noch eingehendere thermodynamische Betrachtungen notwendig, die von Langmuir und Kingdon durchgeführt wurden, hier aber unter Benutzung der μ-Thermodynamik in etwas anderer Form wiedergegeben werden sollen.

Wir behandeln zunächst das Gebiet der sehr geringen Besetzungsdichten. Im vorigen Kapitel wurde ausgeführt, daß dann die Ionenverdampfung direkt proportional zu Θ ist. Es kann daher für dieses Gebiet geschrieben werden

$$\underset{\rightarrow}{s}^{+} = f(T) \cdot \Theta \tag{88}$$

wobei f (T) die noch unbekannte Temperaturfunktion der Ionenverdampfung ist. Es soll dabei speziell die Ionenverdampfung ohne Ionen-

fortführung betrachtet werden, wo $\underset{\rightarrow}{s}^{+} = \underset{\leftarrow}{s}^{+}$ und der Zustand der W-Oberfläche derselbe ist wie bei Messung des Elektronensättigungsstromes. Zufolge Gleichung (70) Kap. 8, § 1, die in diesem Grenzfall streng gültig ist, können wir schreiben[1])

$$\frac{\ln i - \ln i_0}{\ln i_1 - \ln i_0} = \Theta$$

oder wenn die Differenz $\ln i_1 - \ln i_0 = B$ gesetzt wird

$$\ln i - \ln i_0 = B \cdot \Theta. \tag{89}$$

Da $\ln i_1 - \ln i_0 = \frac{b_0 - b_1}{T}$ ist, und sowohl b_0 (Austrittsarbeit des reinen Wolframs) wie b_1 (Austrittsarbeit bei $\Theta = 1$) bekannt ist, kann B für jede Temperatur angegeben werden. Führen wir in (89) den Wert von Θ aus (88) ein, so gilt

$$\ln \frac{i}{i_0} = \frac{B}{f(T)} \cdot \underset{\rightarrow}{s}^{+}. \tag{90}$$

Setzen wir in diese Gleichung den nach Kap. 5, § 7 Gleichung (48) für $\underset{\rightarrow}{s}^{+}$ gültigen Wert

$$\underset{\rightarrow}{s}^{+} = \frac{\underset{\rightarrow}{s}^{\times}}{\underset{\rightarrow}{s}^{-}} \cdot \frac{A}{F} T^2 e^{-\frac{11613}{T} I} = \frac{\underset{\rightarrow}{s}^{\times}}{\underset{\rightarrow}{s}^{-}} \frac{Z}{F}$$

ein (Z ist eine leicht ersichtliche Abkürzung), so erhalten wir, mit $\underset{\rightarrow}{s}^{-} \cdot F = i$,

$$i \cdot \ln \frac{i}{i_0} = \frac{B Z}{f(T)} \cdot \underset{\rightleftarrows}{s}^{\times}. \tag{91}$$

In dieser Gleichung lassen sich alle[2]) Glieder bis auf f (T) experimentell bestimmen, so daß f (T) errechnet werden kann. Es erweist sich Gleichung (91) durch die Experimente von LANGMUIR und KINGDON tatsächlich als hinreichend bestätigt, da sich bei verschiedenen $\underset{\rightleftarrows}{s}^{\times}$ und i-Werten derselbe Wert von f (T) ergibt.

Wir zeigen nun, daß bei Kenntnis von f (T) die Austrittsarbeit der positiven Cs-Ionen aus der Adsorptionsschicht (immer noch für den Fall kleiner Θ) bestimmt werden kann. Durch Differentiation von (88) erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial \ln \underset{\rightarrow}{s}^{+}}{\partial T}\right)_{\Theta} = \frac{\partial \ln f(T)}{\partial T}. \tag{92}$$

---

[1]) An Stelle i_Θ wollen wir im folgenden einfach i schreiben.

[2]) Wegen $\underset{\rightarrow}{s}^{+} = \underset{\leftarrow}{s}^{+}$ ist hier auch $\underset{\rightarrow}{s}^{\times} = \underset{\leftarrow}{s}^{\times}$

Da das chemische Potential der Cs-Atome in der Absorptionsschicht

$$\mu = \mu_0 + \mathrm{R\,T\ln}\,\Theta$$

gesetzt werden kann, erhalten wir unter Anwendung der Gleichgewichtsbedingung (5) auf den Übergang positiver Cs-Ionen aus der Adsorptionsschicht nach dem Ort der Grenzfläche G, sowie unter Einsetzung des chemischen Potentials idealer Gase:

$$\ln \mathrm{p}^+ = \ln \Theta + \frac{\mu_0 - \mu_\mathrm{i}^{(\mathrm{g})} + \mathsf{F}(\varphi - \Phi)}{\mathrm{R\,T}} + \frac{5}{2}\ln \mathrm{T} + \ln \Gamma.$$

[$(\varphi - \Phi)$ bedeutet hier den Potentialunterschied zwischen Grenzfläche G und Cs-Schicht][1]) oder

$$\ln \mathrm{s}^+ = \ln \Theta + 2\ln \mathrm{T} + \mathrm{const} - \frac{[\mathfrak{K}^+]}{\mathrm{R\,T}}, \tag{93}$$

wobei $[\mathfrak{K}^+] = \mu_\mathrm{i}^{(\mathrm{g})} - \mu_0 - \mathsf{F}(\varphi - \Phi)$ die normalisierte Austrittsarbeit der Ionen, auf die Bedeckung $\Theta = 0$ extrapoliert, bedeutet. Durch Differentiation von (93) und Kombination mit (92) erhalten wir weiterhin:

$$\frac{\partial \ln \mathrm{f(T)}}{\partial \mathrm{T}} - \frac{2}{\mathrm{T}} = \frac{[\mathfrak{K}^+]}{\mathrm{R\,T}^2}$$

und daraus

$$[\mathfrak{K}^+] = \mathrm{R\,T}^2 \frac{\partial \ln \mathrm{f(T)}}{\partial \mathrm{T}} - 2\,\mathrm{R\,T}. \tag{94}$$

Langmuir und Kingdon geben auf Grund ihrer Messungen $\psi^+ = 3{,}97$ Volt an. Es ist aus der Rechnung allerdings nicht zu ersehen, ob sie das Korrekturglied 2 R T berücksichtigt haben. Sollte dieses nicht der Fall sein, so würde sich der Wert auf 3,72 Volt verringern. Durch Benutzung der Beziehungen[2])

$$\mathrm{I} + \psi^\times = \psi^+ + \psi^-$$

kann jetzt noch der Wert von $\psi^\times$ errechnet werden. Wenn für die Austrittsarbeit des reinen Wolframs $\psi^- = 4{,}48$ Volt und für die Ionisierungsspannung des Caesiums $\mathrm{I} = 3{,}88$ Volt eingesetzt wird, ergibt sich

$$\psi^\times = 4{,}57 \text{ bzw. } 4{,}32 \text{ Volt.}$$

[1]) Im Hinblick auf die in Kap. 3, § 2 hervorgehobene Unmöglichkeit einer strengen Potentialdefinition in der Oberflächenschicht selbst würde man hier übrigens besser den Ausdruck $\mu_0 - \mathsf{F}(\varphi - \Phi)$ zu einem einheitlichen $[\mu_0]$ zusammenfassen.

[2]) Die Benutzung von I an Stelle der allgemeinen (temperaturabhängigen) Größe $\mathfrak{K}_\mathrm{i}/\mathsf{F}$ (Kap. 5, § 2) bringt hier keine in die Größenordnung von $\mathrm{R \cdot T}$ fallende Ungenauigkeit mit sich.



LANGMUIR und KINGDON ziehen aus den Ergebnissen dieser Rechnung noch weitere Schlüsse, z. B. auf den Zustand der Cs-Atome in der Adsorptionsschicht, die aber doch vorläufig als zu wenig bewiesen erscheinen müssen, so daß wegen dieser Ausführungen auf die Originalarbeit verwiesen sei. Überhaupt müssen die Ergebnisse, die bei etwas höheren Θ-Werten erhalten wurden, mit großem Vorbehalt aufgenommen werden, da die Messungen von BECKER zeigten, daß dann die Ausgangsgleichung (88) gar nicht mehr zutrifft.

Eine weitere Berechnung, die von dieser Beziehung unabhängig ist, wird bei dichteren Besetzungen möglich, bei denen die in Fig. 26 wiedergegebenen Elektronenströme gemessen sind.

Bei Vergleich der verschiedenen Austrittsarbeiten hatten wir im Kap. 5, § 2 die hier auf die Kondensation aller Teilchen bei beliebigem Θ anwendbare Beziehung abgeleitet:

$$[\mathfrak{K}^{\times}_{\Theta}] - [\mathfrak{K}^{-}_{\Theta}] = [\mathfrak{K}^{+}_{\Theta}] - \mathfrak{K}_1, \tag{95}$$

die wir hier wieder auf den Zustand der Schicht ohne Ionenfortführung anwenden wollen. Unter Benutzung der Emissionsgleichungen (30)

$$\left.\begin{aligned} s^{\times} &= A^{\times}\, T^2 e^{-\frac{[\mathfrak{K}^{\times}_{\Theta}]}{R\,T}} \\ i^{-} &= A^{-}\, T^2 e^{-\frac{[\mathfrak{K}^{-}_{\Theta}]}{R\,T}} \end{aligned}\right\} \tag{96}$$

erhalten wir:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{[\mathfrak{K}^{\times}_{\Theta}]}{R\,T}\right) - \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{[\mathfrak{K}^{-}_{\Theta}]}{R\,T}\right) = -\left\{\left(\frac{\partial \ln s^{\times}}{\partial T}\right)_{\Theta} - \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\Theta}\right\}. \tag{97}$$

Da bei konstant bleibender Besetzung mit großer Annäherung die Austrittsarbeiten $[\mathfrak{K}^{\times}]$ und $[\mathfrak{K}^{-}_{\Theta}]$ temperaturunabhängig sind, gilt die Beziehung[1])

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{[\mathfrak{K}_{\Theta}]}{R\cdot T}\right) = -\frac{[\mathfrak{K}_{\Theta}]}{R\,T^2}.$$

Führen wir diese in Gleichung (97) ein, so wird unter Benutzung von (95)

$$[\mathfrak{K}^{\times}_{\Theta}] - [\mathfrak{K}^{-}_{\Theta}] = [\mathfrak{K}^{+}_{\Theta}] - \mathfrak{K}_1 = R\,T^2\left\{\left(\frac{\partial \ln s^{\times}}{\partial T}\right)_{\Theta} - \left(\frac{\partial \ln i^{-}}{\partial T}\right)_{\Theta}\right\}, \tag{98}$$

Auch diese Gleichung ist jedoch nicht direkt verwendbar, da es nicht allgemein gelingt, den Temperaturgang der Werte von $s^{\times}$ und i für kon-

[1]) In der genauen Rechnung würden noch die Glieder $\frac{\partial [\mathfrak{K}_{\Theta}]}{\partial T}$ auftreten.

stantes Θ experimentell zu bestimmen. Durch Zerlegung in partielle Differentiale kann jedoch die Beziehung

$$\left(\frac{\partial \ln s^{\times}}{\partial T}\right)_{\Theta} = \frac{1}{\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln s^{\times}}\right)_{T}} \left\{\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\Theta} - \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{s^{\times}}\right\} \tag{99}$$

abgeleitet werden. Unter Verwendung der Gleichung (85)

$$i^{-} = \alpha (s^{\times})^{\gamma} e^{-\frac{\beta}{T}}$$

und Einführung der am Anfang dieses Kapitels definierten Konstanten β und γ in (99) erhalten wir

$$\left(\frac{\partial \ln s^{\times}}{\partial T}\right)_{\Theta} = \frac{1}{\gamma}\left(\frac{\partial \ln i^{-}}{\partial T}\right)_{\Theta} - \frac{\beta}{R T^{2}}, \tag{100}$$

so daß sich durch Kombination von (98) und (100)

$$[\mathfrak{K}_{\Theta}^{+}] - \mathfrak{K}_{1} = R T^{2} \frac{1-\gamma}{\gamma} \left(\frac{\partial \ln i^{-}}{\partial T}\right)_{\Theta} - \frac{R \cdot \beta}{\gamma}$$

ergibt. Wird schließlich noch $\frac{\partial \ln i^{-}}{\partial T}$ nach (96) durch $[\mathfrak{K}_{\Theta}^{-}]$ ausgedrückt, so lautet die endgültige Beziehung:

$$\frac{1-\gamma}{\gamma}([\mathfrak{K}_{\Theta}^{-}] + 2 R T) - \frac{R\beta}{\gamma} = [\mathfrak{K}_{\Theta}^{+}] - \mathfrak{K}_{1} \tag{101}$$

Aus dieser Gleichung sind Einzelwerte der beiden Unbekannten $[\mathfrak{K}_{\Theta}^{+}]$ und $[\mathfrak{K}_{\Theta}^{-}]$ nur für zwei singuläre Fälle bestimmbar, in denen γ gleich 1 oder gleich Null wird. Den Wert Null besitzt γ auf der Einhüllenden A B der Kurvenschar von Fig. 26. Für diese Gerade gilt daher

$$[\mathfrak{K}_{\Theta}^{-}]_{\gamma=0} = R \cdot \beta - 2 R T$$

und unter Benutzung des experimentellen Wertes von β wird $\psi_{\gamma=0}^{-} = 1{,}34$ Volt. Von BECKER wurde, wie wir früher sahen, die Elektronenaustrittsarbeit aus der Neigung der Geraden AB mit Hilfe der Emissionsgleichung (27) zu $\psi^{-} = 1{,}36$ Volt errechnet. Für die ein kleines Stück links des Maximums liegenden Kurvenpunkte, in denen $\gamma = 1$ wird, gilt die Beziehung

$$[\mathfrak{K}_{\Theta}^{+}]_{\gamma=1} = \mathfrak{K}_{1} - R\beta$$

Da $\mathfrak{K}_{1}$ im wesentlichen mit der Ionisierungsarbeit identisch ist, ergibt sich mit Hilfe des experimentell bestimmten Wertes von β:

$\psi^+_{\gamma=1} = 4{,}47$ Volt. In der Größenordnung stimmt also dieser Wert mit dem Ergebnis der früheren Rechnung ($\psi^+_{\Theta=0} = 3{,}97$ Volt) überein.

Wegen weiterer Aussagen über ψ^+ als Funktion von Θ vergleiche die Originalabhandlung. Auf die gleiche Weise bestimmten LANGMUIR und KINGDON noch die Ionenaustrittsarbeit bei oxidierten Wolframdrähten. Wegen deren größerer Elektronenaffinität beträgt diese etwa 5,3 Volt.

§ 4. Der Einfluß von Gasen auf die Elektronenemission.

Über den Einfluß der Gase auf die Elektronenemission bestanden im Anfang der Entwicklung der Thermionik verschiedene Ansichten, die vor allem durch das Verhalten der Platinemission in Wasserstoff bedingt waren. Es zeigt sich nämlich, daß die Emission besonders von neuem noch nicht durch langes Ausglühen im Hochvakuum gereinigtem Pt-Draht bei Anwesenheit von Wasserstoff sehr groß ist, aber durch Reinigung des Drahtes mittels Ausglühen und Herstellung eines guten Vakuums beträchtlich verringert wird. Da Platin für Wasserstoff ein großes Okklusionsvermögen besitzt, wurde früher von verschiedenen Forschern die Ansicht vertreten, daß speziell die Emission des Platins, aber wahrscheinlich auch die aller anderen Materialien nur von dem okkludierten Wasserstoff herrühre und gänzlich verschwinden würde, wenn eine vollkommene Entgasung möglich wäre. Diese Auffassung wurde jedoch durch J. LANGMUIR[1]) gründlich widerlegt, der zeigen konnte, daß die Emission von Wolframdrähten um so größer wird, je besser das Vakuum ist, und darlegte, daß der beobachtbare Gaseinfluß in den meisten Fällen durch Bildung ein- oder auch mehrmolekularer Oberflächenschichten verursacht wird, durch die ebenso wie von Thorium- oder Caesiumschichten auf Wolfram der Oberflächenpotentialsprung ($\varphi - \Phi$) des betreffenden Materials geändert wird. In der Tat scheint dies in den meisten Fällen auch zuzutreffen, vor allem bei Metallen, die ein geringes Okklusionsvermögen für Gase besitzen. Dabei scheint die Dicke der gebildeten Fremdatomschicht in allen Fällen äußerst gering zu sein, da diese, wenigstens so lange der Gasdruck nicht zu groß ist, die optischen Eigenschaften der Drahtoberfläche (Licht- und Wärmestrahlung) nicht wahrnehmbar ändert. Bei einigen Metallen wird man jedoch die Anschauung nicht zurückweisen können, daß neben der Oberflächenwirkung durch die Okklusion von Gasen auch eine Änderung der inneren Metalleigenschaften ein-

[1]) J. LANGMUIR, Phys. ZS. 15, 516. 1914.



treten kann, und dadurch ein Einfluß der Gase auf die Austrittsarbeit durch Änderung des Metall-μ vorhanden ist. Letzteren Einfluß scheint vor allem der Wasserstoff bei Platin und vielleicht auch Tantal zu besitzen.

a) Wolfram—Sauerstoff. Wie von J. LANGMUIR beobachtet wurde, üben bereits geringe Spuren von Sauerstoff einen großen Einfluß auf die Emission des Wolframs aus, und zwar bildet sich durch die Wirkung des elektronegativen Sauerstoffs auf der Oberfläche eine elektrische Doppelschicht mit der negativen Seite nach außen aus, so daß die Elektronenaustrittsarbeit vergrößert wird. Von J. LANGMUIR[1]) konnte gezeigt werden, daß bei 2000° K 5% aller auf die Oberfläche auftreffenden O_2-Moleküle mit dem Wolfram reagieren und als gasförmiges WO_3 wieder von der Oberfläche verdampfen. Von K. H. KINGDON[2]) ist eine genauere Bestimmung der Emissionskonstanten solcher oxidierter Wolframdrähte vorgenommen worden. Wegen des ständigen Verbrauchs des Sauerstoffes durch die Oxydation mußte er zur Aufrechterhaltung eines bestimmten Druckes während der Versuche dauernd neuen Sauerstoff zuführen. Er bestimmte für Drucke zwischen $0{,}2 - 1 \cdot 10^{-3}$ mm/Hg aus der graphischen Darstellung der Sättigungsströme die Werte $b_0 = 107000$ ($\psi_0^- = 9{,}2$ Volt) und $\mathfrak{A} = \mathsf{A} \cdot e^{-\beta} = 5 \cdot 10^{11}$ Amp/cm² Grad². Da $\mathfrak{A}$ so bedeutend größer ist als der theoretische Wert 60,2, müßte also unserer Anschauung nach die Austrittsarbeit einen beträchtlichen Temperaturkoeffizienten besitzen, der sich vielleicht durch eine Abhängigkeit der Polarisation der Oberflächenschicht von der Temperatur erklären ließe. Aus der Unabhängigkeit der beobachteten Austrittsarbeit vom Druck kann wohl geschlossen werden, daß in dem untersuchten Intervall die Oberfläche bereits vollkommen mit Fremdatomen bedeckt ist. Bei sehr geringen O_2-Drucken stellt sich allerdings eine dünnere Besetzung der Oberfläche ein, so daß dann sowohl $\mathfrak{A}$ wie b_0 zwischen diesen Werten und denen von reinem Wolfram liegt, wie bereits durch Fig. 20 (§ 1 dieses Kap.) an Hand von LANGMUIRschen Messungen gezeigt wurde.

b) Wolfram—Wasserdampf. Einen ähnlichen starken Einfluß wie der Sauerstoff, hat auch der Wasserdampf auf die Emission des Wolframs. Und zwar genügen schon geringste Reste, wie sie z. B. beim Erwärmen des Rohres von den Glaswänden frei werden, um die Emission bedeutend herabzusetzen und die Emissionskonstanten ungefähr auf die Werte des sauerstoffbeladenen Wolframs zu erhöhen. Diese Spuren von Wasserdampf können nur durch längeres Erhitzen der Gefäßwände auf

[1]) J. LANGMUIR, Journ. Americ. Chem. Soc. 35, 105. 1913.

[2]) K. H. KINGDON, Phys. Rev. 24, 510. 1924.

ca. 360° C unter dauerndem Evakuieren beseitigt werden, wobei der Weg zur Diffusionspumpe durch eine Gasfalle mit flüssiger Luft abgesperrt sein muß, und auch die Zuleitungsrohre zwischen flüssiger Luftfalle und Entladungsgefäß mit zu erhitzen sind, da sie anderenfalls ständig Dämpfe abgeben und eine Entgasung des Entladungsgefäßes unmöglich machen.

c) Wolfram — Stickstoff. Stickstoff setzt die Elektronenemission gleichfalls herab, wenn auch nur ungefähr ein zehntel so stark wie der Sauerstoff. Dabei ist die merkwürdige Erscheinung zu beobachten, daß die Wirkung von der Anodenspannung abhängt, indem der Strom abnimmt, wenn diese gesteigert wird. In Fig. 31 sind von J. Langmuir[1]) aufgenommene Kurven wiedergegeben. Kurve I zeigt den Elektronenstrom in gutem Vakuum als Funktion des Anodenpotentials E_a. Bei ca. 150 Volt erreicht dieser seinen Sättigungswert und bleibt bei höheren Spannungen konstant. Kurve II und III hingegen zeigen die Ströme für dieselbe Kathodentemperatur bei zwei verschiedenen Stickstoffdrucken. Der Strom nimmt also nach Erreichen eines unter dem Vakuumsättigungswert liegenden Maximums trotz steigender Spannung ab, um so stärker je höher der N_2-Druck ist. Diese Spannungsabhängigkeit rührt wahrscheinlich daher, daß zwar ein neutrales Stickstoffmolekül nicht mit Wolfram reagieren kann, aber wohl ein Stickstoffion, das durch Stoßionisation erzeugt wird und auf den Wolframdraht auffliegt. Es zeigt sich auch tatsächlich, daß die Wolframoberfläche durch das Bombardement mit N_2^+-Ionen unter Bildung des Nitrits angegriffen wird[2]).

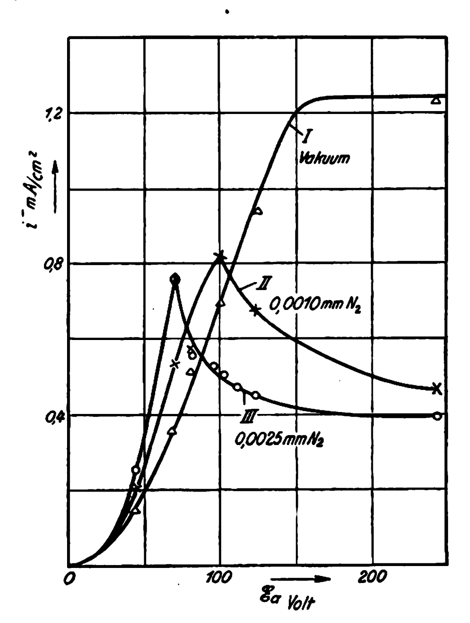


Fig. 31. Der Einfluß des Stickstoffs auf die Emission des Wolframs (nach J. Langmuir).

Den entgegengesetzten Effekt, nämlich eine Steigerung der Emission, ruft nach K. H. Kingdon[3]) Stickstoff bei vollkommen thorierten W-

[1]) J. Langmuir, Phys. Zschr. 15, 516. 1914.
[2]) J. Langmuir, ZS. f. anorg. Chemie, 85, 261. 1914.
[3]) K. H. Kingdon, Phys. Rev 24, 510. 1924.



Drähten hervor, wobei diese Steigerung unabhängig vom Anodenpotential ist und, wie Fig. 32 zeigt, ungefähr das fünffache beträgt. Da nur eine geringe Druckabhängigkeit vorhanden ist, kann wohl auch hier gefolgert werden, daß sich eine entsprechende Oberflächenschicht schon bei sehr geringem Druck ausbildet und durch dessen weitere Erhöhung nicht mehr wesentlich beeinflußt werden kann.

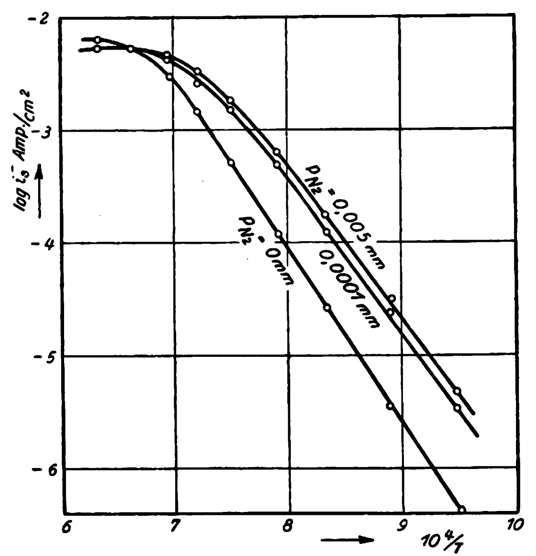


Fig. 32. Einfluß des Stickstoffs auf die Emission eines vollkommen thorierten W-Drahtes (nach K. H. Kingdon).

d) Wolfram-Wasserstoff. Wasserstoff bewirkt nach Versuchen von H. Simon[1]) eine Erhöhung der Wolfram-Emission, wobei es noch offen bleiben muß, ob dieser Einfluß durch Bildung einer Oberflächenschicht oder durch Okklusion erfolgt. Die zeitlich ziemlich rasch verlaufenden Übergangserscheinungen beim Zulassen und Abpumpen des Wasserstoffs, sowie die Tatsache, daß fremde Gase wie Argon oder Hg-Dampf diesen Einfluß sofort beseitigen, legen den Schluß nahe, daß es sich um eine Oberflächenwirkung handelt. Langmuir (l. c.) konnte im Gegensatz zu diesem Ergebnis einen Einfluß des Wasserstoffs auf die Wolframemission nicht feststellen.

e) Platin-Wasserstoff. Infolge der eingangs erwähnten Ansichten besteht auf diesem Gebiet eine außerordentlich umfangreiche Literatur, die näher von Richardson[2]) wiedergegeben ist. Durch den Wasserstoff, der bekanntlich in beträchtlicher Menge im Pt gelöst wird, scheint eine merkliche Veränderung von dessen inneren Eigenschaften verursacht zu werden, die sich vor allem an der Änderung seiner elektrischen Leitfähigkeit mit dem Gasgehalt erkennen läßt. Wie R. Suhrmann[3]) und K. Herrmann[4]) gezeigt haben, ist mit der

[1]) H. Simon, ZS. f. techn. Phys. 5, 221. 1924.
[2]) O. W. Richardson, Emission of electricity from hot bodies.
[3]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. 19, 1. 1923.
[4]) K. Herrmann, Ann. d. Phys. 78, 503. 1925.

Okklusion von Wasserstoff (durch Glühen einer Platinfolie in Wasserstoff) eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Platins und entsprechend bei Entgasung des Platins (durch Glühen im Hochvakuum) eine Erniedrigung der Leitfähigkeit verbunden, die bei diesen Versuchen nicht durch die mit der Wärmebehandlung verbundenen Rekristallisationserscheinungen vorgetäuscht werden konnte. Den gleichen Einfluß übt der Wasserstoff auf die glühelektrische und auch auf die lichtelektrische Elektronenaustrittsarbeit aus. So beobachtete SUHRMANN[1]) die glühelektrische Elektronenaustrittsarbeit einer Pt-Folie in Abhängigkeit von der Entgasungsdauer (= Glühdauer) im Hochvakuum. Werden seine Ergebnisse unter Benutzung der T^2-Form der Emissionsgleichung (graphisch oder rechnerisch) ausgewertet, so ergibt sich ein Wert von $\mathfrak{A} = 60$ Amp/cm² Grad² unabhängig vom Entgasungszustand, während die Austrittsarbeit ψ^- während der Entgasung von 4,3 auf 4,5 Volt zunimmt. Eine bedeutend größere Zunahme der Austrittsarbeit mit der Entgasung und zwar von $\psi_0^- = 4{,}7$ Volt im Anfangszustand bis auf 6,4 Volt im besten Entgasungszustand wurde neuerdings von L. A. DUBRIDGE[2]) festgestellt. DUBRIDGE wertete seine Versuchsergebnisse nur graphisch aus und stellte dabei außerdem eine mit der Entgasung fortschreitende Zunahme der Emissionskonstanten $\mathfrak{A}$ fest. Er fand diese im Anfangszustand beträchtlich kleiner als der theoretische Wert; im höchsten Entgasungszustand hatte sie bis auf $\mathfrak{A} = 7400$ Amp/cm² Grad² zugenommen.

Im Gegensatz zu der Anschauung, die diese Änderung als einen tatsächlichen Einfluß des Wasserstoffs anspricht, der seinen Grund in den mit der Wasserstoff-Okklusion verbundenen inneren Strukturänderungen hat, steht die Ansicht, daß Wasserstoff auf die Emission einer reinen Pt-Oberfläche überhaupt keinen Einfluß ausübt. Die Vergrößerung der Emission des Pt, die trotzdem durch Zulassen von Wasserstoff im allgemeinen hervorgerufen wird, soll vielmehr durch Unsauberkeiten, vor allem durch Öldämpfe verursacht werden, die mit H_2 eine sehr aktive Oberflächenschicht ergeben, aber durch längeres Ausglühen im Hochvakuum oder abwechselnd in H_2 und O_2 vertrieben werden können. Nach dieser Behandlung ist nur noch der reine, durch H_2 nicht veränderliche Pt-Effekt vorhanden, für den z. B. LOCKROW[3]) in Übereinstimmung mit SUHRMANN die Austrittsarbeit $\psi^- = 4{,}46$ Volt findet. Die gleichen Ergebnisse erhielt

[1]) R. SUHRMANN, ZS. f. Phys. 13, 17. 1923.
[2]) L. A. DUBRIDGE, Phys. Rev. 31, 236. 1928.
[3]) L. L. LOCKROW, Phys. Rev. 19, 97. 1922.

H. H. POTTER[1]), der allerdings in einzelnen Fällen einen Einfluß des Wasserstoffes, der auch noch vom Druck abhing, feststellte, ohne jedoch die Gründe dieser Ausnahmen angeben zu können. Die in allen früheren Untersuchungen immer gefundene starke Abhängigkeit der Emission von H_2 soll danach ihren Grund in der Vorbehandlung der Drähte haben (z. B. Auskochen in Salpetersäure usw.), durch die sich mehr oder weniger dichte mit Wasserstoff reaktionsfähige Oberflächenschichten ausbilden konnten. Diese Auffassung würde allerdings auch mit den Erfahrungen bei der Untersuchung der Ionenemission von Platin (s. Kap. 5, § 4) übereinstimmen, aus denen hervorging, daß auf diesem fast immer Schichten von Unreinigkeiten (vor allem K und Na) vorhanden sind, die erst bei längerer Wärmebehandlung verschwinden.

Bei den zuletzt zitierten Arbeiten konnten die Verfasser gleichzeitig mit der Säuberung der Oberfläche parallel gehend, noch eine Änderung der Emissionscharakteristik beobachten, indem diese im Anfang des Versuches nur eine sehr unscharfe Sättigung und auch im Sättigungsgebiet noch eine starke Zunahme des Stromes mit der Spannung zeigt, und erst mit fortschreitender Reinigung den normalen Verlauf annimmt. Auf diese Erscheinung, die für die meisten Kathoden mit Oberflächenschichten charakteristisch ist, soll jedoch erst im Kap. 11 näher eingegangen werden.

f) Tantal-Wasserstoff. Einen ähnlichen, emissionserhöhenden Einfluß wie auf Platin übt der Wasserstoff auch auf Tantal aus[2]), wobei allerdings bei diesem Material die Entscheidung, ob es sich um eine Bildung von Oberflächenschichten oder um eine Änderung der inneren Metalleigenschaften handelt, noch schwieriger ist als bei Platin. Tantal besitzt auch bei Glühtemperaturen noch ein großes Okklusionsvermögen für Gase. Wird ein frischer Tantaldraht in Wasserstoff geglüht, so steigt seine Emissionsfähigkeit und gleichzeitig geht eine Rekristallisation des Drahtes vor sich, wodurch dieser außerordentlich spröde wird. Dieselben Erscheinungen treten aber auch auf, wenn ein gleicher Draht längere Zeit (ca. 1200 Stunden) im Hochvakuum geglüht wird. Man könnte daher die Wirkung des Wasserstoffs so deuten, daß er eine emissionsverringernde Schicht z. B. eine molekulare Sauerstoffschicht, die nach LANGMUIR die Emission des Tantals ähnlich stark wie die des Wolframs beeinflußt, sehr schnell beseitigt, während dies durch Erhitzen im Vakuum erst durch lange Glühdauer möglich ist. Die Beschleunigung der Rekristallisation deutet andererseits auch eine Beeinflussung der ganzen Metalleigenschaften an.

[1]) H. H. POTTER, Phil. Mag. 46, 780, 1923.
[2]) H. SIMON, ZS. f. techn. Phys. 8, 434. 1927.

Bei Untersuchungen des Einflusses der Gase auf die Emission von anderen Materialien, z. B. Molybdän, Kohle und einigen Legierungen, konnte LANGMUIR ähnliche Erscheinungen wie bei Wolfram feststellen.

Charakteristisch für den Einfluß der Gase sind besonders die oft auftretenden Verzögerungserscheinungen, indem der Sättigungsstrom nach Anheizen des Drahtes oder Anlegen des Anodenpotentials erst nach Durchlaufen eines Ausgleichsvorganges den stationären Wert annimmt. Diese werden sicherlich durch eine mit dem entsprechenden Schaltvorgang verbundene Veränderung des Austrittsarbeit hervorgerufen, indem sich eine Oberflächenschicht neu bildet, oder auch durch die Erhitzung, oder ein Bombardement mit Ionen zerstört wird. Das Auftreten solcher Erscheinungen bei reinen Substanzen, deutet also immer auf Unsauberkeiten im Rohr hin.

Der Einfluß der Gase auf die Emission der Oxyde soll erst gleichzeitig mit der Besprechung von deren Emission behandelt werden.

NEUNTES KAPITEL.

Verhalten komplexer Substanzen.

§ 1. Die Verdampfung von Salzen.

Hatten wir es bei allen bisherigen Betrachtungen mit einheitlichen metallischen Glühsubstanzen zu tun, die nur in einigen Fällen mit dünnsten Fremdatomschichten bedeckt waren, so soll in diesem Kapitel die Emission zusammengesetzter Phasen, speziell der Salze und der Oxyde untersucht werden. Über die Emission der Salze besteht eine ziemlich umfangreiche Literatur, da sich die physikalische Forschung schon verhältnismäßig frühzeitig mit diesem Gebiete befaßte. Wir wollen uns jedoch hier auf die Wiedergabe nur der neuesten Arbeiten, die von G. C. SCHMIDT und seinen Schülern stammen, beschränken, da erst durch diese ein gewisser Einblick in die komplizierten Vorgänge der Verdampfung geladener Teilchen von Salzen gebracht wurde. Die ältere Literatur ist in RICHARDSONS Buch[1]) zusammengestellt.

Von G. C. SCHMIDT[2]) wurde eine sehr große Zahl von Salzen untersucht, wobei die Ergebnisse nicht im einzelnen, sondern nur in den dabei auftretenden prinzipiellen Erscheinungen beschrieben werden sollen. Die meisten Untersuchungen wurden ausgeführt, indem ein Platindraht entweder durch Eintauchen in die Schmelze oder durch Sublimation mit dem betr. Salz überzogen und als Funktion der Temperatur und Zeit die positive wie negative Emission gemessen wurde, die zu

[1]) O. W. RICHARDSON, Emission of Electricity from hot bodies.

[2]) G. C. SCHMIDT, Ann. d. Phys. 80, 588. 1926 u. 75, 373. 1924.



einem den Glühdraht umgebenden Zylinder im Vakuum überging ($p \sim 10^{-2} - 10^{-3}$ mm). Da jedoch an dem Draht nur eine geringe Salzmenge haftet, die vor allem bei höheren Temperaturen schnell verdampft, so daß sich die Beschaffenheit der emittierenden Fläche fortwährend ändert, wurde bei manchen Versuchen das Salz in größeren Mengen unter Zwischenlegung eines dünnen isolierenden Glimmerplättchens auf ein Silber- oder Platinblech aufgetragen, das durch Wärmeleitung von einer Heizspirale auf die erforderliche Temperatur geheizt wurde.

Für die Versuche können nur Salze verwendet werden, die nicht zu schnell verdampfen und sich bei höheren Temperaturen nicht zersetzen, da anderenfalls zweifelhaft ist, ob die Emission von den unzersetzten Salzen oder den Umlagerungsprodukten ausgeht. Es eignen sich daher am besten die Halogensalze der Alkalimetalle und des Silbers, sowie KNO_3 und $NaNO_3$. Fast alle diese Salze (z. B. NaCl, KCl, CsCl, KBr, LiBr, NaJ, KJ, KFl, AgCl, AgBr und AgJ) senden bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (300—500° C) positive Ionen aus; bei höheren Temperaturen treten dazu auch negative Ionen (nicht Elektronen). Die Emission beider Ionenarten nimmt mit der Temperatur sehr stark zu, wobei allerdings die Temperaturabhängigkeit noch nicht bestimmt werden konnte, bis schließlich bei den höchsten Temperaturen das Salz vollkommen in die beiden Ionen dissoziiert. Daneben gibt es einzelne Salze, die stärker negative Ionen emittieren (z. B. LiCl). Beide Ionenarten verhalten sich dabei ähnlich wie die Elektronen. Sie verlassen die Oberfläche mit einer gewissen Anfangsenergie (sie können zum Teil eine Gegenspannung von 1 Volt überwinden), bei größeren Stromdichten tritt Raumladung auf, die durch eine genügend hohe Spannung überwunden werden kann, und nach Erreichen der Sättigung ist der Ionenstrom fast unabhängig von der Spannung, solange noch keine Stoßionisation auftritt. Außer der Temperaturabhängigkeit zeigt die Emission aber noch eine Zeitabhängigkeit. Die Änderungen nach dem Anheizen der Glühoberfläche zeigen dabei im allgemeinen folgenden Verlauf: zuerst steigt die Emission an, fällt aber schon nach kurzer Zeit nach dem Erreichen eines Maximums exponentiell wieder ab und nähert sich asymptotisch einem stationären Endwert, der bedeutend geringer sein kann, als der maximale Wert. In manchen Fällen, besonders bei dünnen Salzschichten auf dem Pt-Draht, tritt auch gleich von Anfang an ein Abfall der Emission ein, während bei sehr dicken Schichten oft nur ein Anstieg vom Anfangswert bis auf den höher liegenden stationären Endwert zu beobachten ist. Der Verlauf dieser Ausgleichsvorgänge ist dabei nicht reduzierbar, sondern je nach der

Vorbehandlung und zufälligen Bedingungen, auch unter gleichen äußeren Umständen, sehr verschieden.

Von TH. VOLLMER[1]) wurde durch magnetische Ablenkung eines gerichteten Ionenstrahles eine $\frac{e}{m}$-Bestimmung (s. Kap. 5, § 4) des positiven Ionenstromes durchgeführt (für die Salze CdJ_2, $CdCl_2$, CuJ_2, $ZnCl_2$, $PbBr_2$ und $CaFl_2$), wobei er zwar nicht mit sehr großer, aber für diese Zwecke ausreichender Genauigkeit zeigen konnte, daß dieser bei den genannten Salzen nur durch die zweiwertigen positiven Metallionen gebildet wird. Die negativen Ionen spricht SCHMIDT (eine $\frac{e}{m}$-Bestimmung wurde nicht vorgenommen) als die negativ geladenen basischen Bestandteile der Salze an.

Die Emission der Salze, vor allem aber die zeitliche Abhängigkeit läßt sich am besten durch elektrolytische Vorgänge in der Salzschicht erklären. Bei den Emissionstemperaturen scheinen die positiven und negativen Ionen der Salze gegeneinander beweglich zu werden. Durch äußere Felder können diese nun, entsprechend ihrer Beweglichkeit, an die Oberfläche der Salzschicht geführt werden, von wo sie in das Vakuum verdampfen, und zwar in einer Menge, die von ihrer Zahl an der Oberfläche, von der Temperatur und der Ablösearbeit abhängt. Wie SCHMIDT aus der im allgemeinen geringeren Emission der negativen Ionen folgert, ist deren Beweglichkeit bei den meisten Salzen geringer als die der positiven Ionen. Der Grund dieser geringen Beweglichkeit soll in der Tendenz der negativen Ionen zur Bildung von Komplexaggregaten liegen. So dissoziiert z. B. das Cadmiumjodid (CdJ_2) in das leicht bewegliche Cd^+ und das schwer bewegliche ($Cd_{n-1}J_{2n}$). Werden durch das äußere Feld z. B. die positiven Ionen fortgeführt, so reichert sich die Salzschicht mit der negativen Komponente an. Dabei scheinen diese Teilchen im geladenen Zustand bestehen zu bleiben, da sie wegen der geringen Beweglichkeit ihre Ladung nur zum Teil an die Kathode abgeben können. Die positiven Ionen werden daher mit fortschreitender Versuchsdauer immer fester gebunden und ihre Emission muß abnehmen, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Bildung und Neutralisierung der Anionen eingestellt hat. Ist diese Vorstellung richtig, so muß im geschmolzenen Zustand, wo auch die Anionen beweglich sind, die Emission unabhängig von der Zeit sein, wie es SCHMIDT tatsächlich beobachten konnte. Die besonders bei dicken Schichten beobachtete anfängliche Zunahme der Emission erklärt SCHMIDT durch eine Zersprengung und Dissoziation

[1]) TH. VOLLMER, ZS. für Phys. **26**, 285. 1924.



der größeren Salzaggregate infolge der Annäherung von Halogen. SCHMIDT glaubt, alle diese Sätze zu folgenden Beobachtungen zusammenzufassen zu können:

1. Diejenigen einheitlichen festen oder flüssigen Stoffe, welche bei einer bestimmten Temperatur positive oder negative Ionen oder beide aussenden, leiten bei dieser Temperatur elektrolytisch.
2. Diejenigen einheitlichen, festen (oder flüssigen) Stoffe, welche bei einer bestimmten Temperatur Elektronen aussenden, leiten bei diesen Temperaturen metallisch.
3. Diejenigen Salze, bei denen nur die positiven bzw. nur die negativen Ionen wandern, senden bei dieser Temperatur ausschließlich positive bzw. negative Ionen aus. Überwiegt bei der Elektrolyse die Wanderungsgeschwindigkeit des einen Ions, so werden überwiegend diese schneller wandernden Ionen bei dieser Temperatur emittiert.

Auch mit den übrigen elektrolytischen Erscheinungen der Salze, auf die wir hier natürlich nicht näher eingehen können, stehen nach SCHMIDT diese Sätze gut im Einklang.

An dieser Stelle ist auch noch auf die Untersuchung der Ionenemission einzugehen, die von H. A. BARTON, G. B. HARNWELL und C. H. KUNSMANN[1]) an einem von C. H. KUNSMANN[2]) angegebenen Gemisch vorgenommen wurden, das bei geeigneter Vorbehandlung eine gute und konstante Quelle positiver Ionen darstellt. Es besteht dieses Gemisch zum größten Teil aus Eisenoxyd mit ca. 1% Aluminiumoxyd und einem Zusatz von $^1/_2$—1% der Oxyde oder Nitrate des Materials, dessen Ionen untersucht werden sollen, wie z. B. Alkali- oder Erdalkalimetalle. Wird dieses Gemisch durch ungefähr 24stündiges Ausglühen bei dunkler Rotglut im Hochvakuum oder im Wasserstoff von 10 mm Druck mit darauffolgender Entgasung im Hochvakuum vorbehandelt, wobei sicher ein Teil des Zusatzes zum Metall reduziert wird, so emittiert es sehr konstant und über längere Zeiträume einen beträchtlichen Ionenstrom. Einige dieser von H. A. BARTON und Mitarbeitern bei den Ionen solcher Gemische mit dem SMYTHschen Massenspektrograph (s. Kap. 5, § 4, Fig. 6) aufgenommenen Spektrogramme zeigt Fig. 33. Es wurde bei diesen Untersuchungen das Gemisch im gepulverten Zustand entweder mit Paraffin auf einem Platindraht eingebrannt oder in ein mit Löchern versehenes Platinröhrchen gefüllt, das dann durch elektrischen Strom

---

[1]) H. A. BARTON, G. B. HARNWELL und C. H. KUNSMANN, Phys. Rev. 27, 739. 1926.

[2]) C. H. KUNSMANN, Phys. Rev. 27, 249. 1926 und Science, 62, 269. 1926.



auf die erforderliche Temperatur geheizt wurde. In der Fig. 33 sind die Ergebnisse bei Zusätzen von K, Na, Rb und Cs wiedergegeben. Außerdem wurden noch Gemische mit Zusätzen von Mg, Ca-, Ba- und Sr-Oxyden untersucht. In allen diesen Fällen konnten die einwertigen positiven Ionen des betreffenden Zusatzes, im Gegensatz zu den Er-

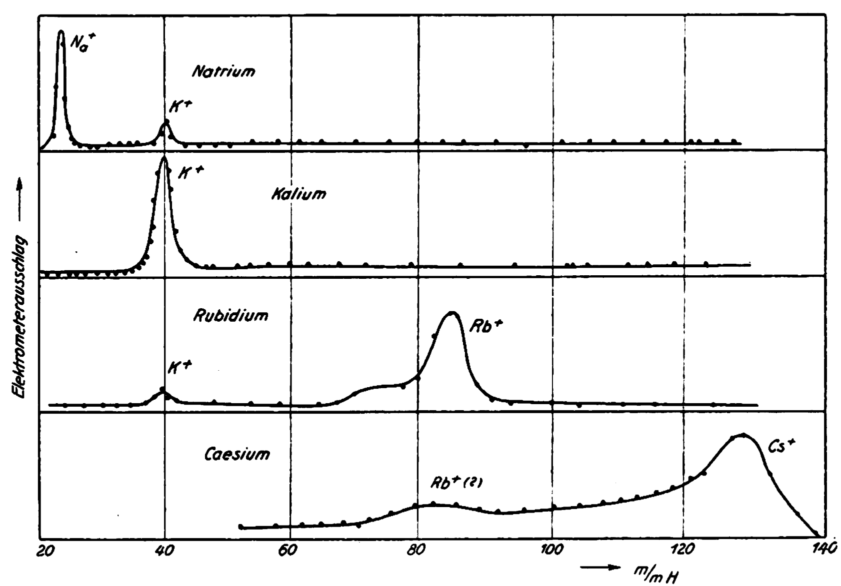


Fig. 33. Massenspektogramm der Ionenemission von Alkali-Metall-haltigen Gemischen (nach H. A. Barton, G. P. Harnwell und C. H. Kunsman).

gebnissen von Vollmer, aber keine mehrwertigen Ionen (Ca^{++} usw.) nachgewiesen werden; außerdem aber auch immer noch die K^+- und Na^+-Ionen, oftmals in bedeutender Stärke. Während jedoch die Emision der K^+- und Na^+-Ionen mit der Zeit bedeutend abnimmt, ohne allerdings ganz zu verschwinden, bleibt die reguläre Emission des Zusatzes im allgemeinen über lange Zeiträume konstant und nimmt nur in manchen Fällen mit der Zeit um ein geringes zu. Eine Emission von Fe^+, Al^+ oder O^+-Ionen konnte in keinem Falle festgestellt werden. Bemerkenswert ist auf jedem Fall die Konstanz, mit der diese Emission erfolgt. Sie hat ihren Grund sicherlich u. a. in der Struktur dieses Gemisches, die es den betreffenden Atomen leicht ermöglicht an die Oberfläche zu diffundieren; vielleicht spielt auch die Elektronenleitfähigkeit des Oxyds, die die negativen Ladungen leicht fortschafft, eine Rolle.

Es sind diese Gemische auch bisher die einzigen Quellen positiver Ionen, an denen nicht nur der Nachweis der Ionenarten gelungen ist,

sondern auch die Gültigkeit unserer Emissiongleichung — wenigstens was den Charakter dieser Gleichung anbetrifft — gezeigt werden konnte. Es liegen hierüber — wenn auch nur in Form kurzer Mitteilung — zwei Untersuchungen von C. H. Kunsmann[1]) vor. In der ersten teilt er die Ergebnisse der Untersuchungen eines Gemisches mit, das einen Zusatz von Kalium enthält. Es wird für dieses die Austrittsarbeit der Ionen bei Temperaturen zwischen $T = 672^0$ und 1110^0 K zu $\psi^+ = 2{,}04 - 3{,}41$ Volt bestimmt, wobei die Schwankungen von Vorbehandlung, Zusammensetzung und Gasgehalt des Gemisches abhängen. Die Austrittsarbeit der Elektronen wurde dabei für einen Fall, in dem $\psi^+ = 3{,}41$ Volt war, zu $\psi^- = 4{,}0$ Volt und auch sonst immer größer als die positive Austrittsarbeit gemessen. Die zweite Arbeit berichtet über die Emission von Cs-Ionen, deren Austrittsarbeit zwischen $T = 962^0$ und 1180^0 K sich zu $\psi^+ = 2{,}37$ Volt ergab. Daß es sich im letzteren Falle tatsächlich um Cs-Ionen handelte, konnte aus der Elektronen-Emission eines Wolframdrahtes, der für die Ionen als Auffangelektrode diente, gefolgert werden. Es werden jedoch in diesen Fällen die durch Aufnahme der Temperaturabhängigkeit der Ionenemission mit Hilfe der Emissionsgleichung (Gleichung 30) bestimmten Konstanten, wahrscheinlich nicht der reinen thermischen Austrittsarbeit der Ionen entsprechen, sondern noch Glieder enthalten, die von der Diffusionsgeschwindigkeit und Bedeckung der Oberfläche mit den betreffenden Atomen herrühren.

§ 2. Die Emission der Oxyde.

a) Der Emissionsmechanismus. Die ersten Beobachtungen über die außerordentlich starke Elektronenemission durch die glühenden Oxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle stammen von A. Wehnelt[2]) („Wehneltkathoden"). Im Gegensatz zu den reinen Metallkathoden, bei denen, wie in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt wurde, schon verhältnismäßig frühzeitig Einblick in den Emissionsmechanismus und Gewißheit über den thermischen Charakter der Emission erhalten wurde, besteht über die Vorgänge bei der Emission der Oxyde auch heute noch einige Unklarheit. Die Versuche zeigten nämlich sehr bald, daß außer der hohen Elektronenemission noch eine Reihe weiterer, bei den Metallkathoden fehlender Erscheinungen auftreten. Es sind dies vor allem folgende: die Größe des Sättigungsstromes schwankt auch bei gleich hergestellten Kathoden

[1]) C. H. Kunsmann, Phys. Rev. 25, 892. 1925 und 27, 249. 1926 und Journ. Frankl. Inst. 203, 635. 1927.

[2]) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 14, 425. 1904.



ganz beträchtlich und ist weitgehend von der Vorbehandlung und den Betriebsbedingungen abhängig; die Oxydkathoden geben auch nach langer Entgasung, manchmal schon bei der Erhitzung, vor allem aber während der Emission ständig noch etwas Gas ab; die Sättigung, die bei reinen Metallkathoden sehr scharf ausgeprägt ist und nur den normalen Schottkyeffekt (s. Kap. 11) zeigt, ist bei Oxydkathoden bei höheren Temperaturen meist überhaupt nicht und bei niedrigen Temperaturen nur mehr oder weniger unvollkommen ausgeprägt.

Der Emissionsmechanismus der Oxydkathoden wird nun auf verschiedene Art erklärt. Die ältere Annahme, die von K. Fredenhagen[1]) und A. Gehrts[2]) stammt, stützt sich auf die von Haber und Just (s. Kap. 5, § 8) beobachtete Elektronenemission bei chemischen Reaktionen. Dabei nimmt Fredenhagen an, daß durch den immer in geringem Maße vorhandenen thermischen Emissionsstrom, der die auf den Glühdraht aufgetragene Oxydschicht in radialer Richtung durchfließt, eine elektrolytische Zersetzung des Oxyds in das betreffende Metall und Sauerstoff hervorgerufen wird. Nur ein geringer Teil des Sauerstoffes kann jedoch in das Vakuum entweichen, während sich der größere Teil sofort wieder mit dem Metall zu Oxyd vereinigt. Bei dieser Reaktion der beiden Zerfallskomponenten soll dann entsprechend den Haber-Justschen Versuchen der größte Teil der emittierten Elektronen frei werden. Auch Gehrts sucht die hohe Emission der Oxyde durch eine solche Reaktion zu erklären, wobei er jedoch die beiden Komponenten nicht durch Elektrolyse, sondern durch thermische Dissoziation entstanden denkt.

Dieser Erklärung stehen jedoch die Ergebnisse einiger Versuche von C. Davisson und H. Pidgeon[3]) entgegen. Wird nämlich ein reiner Wolframdraht im Vakuum dicht neben eine glühende Oxydkathode ausgespannt, so überzieht er sich infolge der Verdampfung und Zerstäubung des Oxyds mit einer dünnen (Davisson und Pidgeon vermuten nur einmolekularen) sehr aktiven Schicht. Dieser Sekundärfaden zeigt dann die Emission des primären Oxydfadens mit einem Maximum für eine gewisse Bedeckung. Da sich der Einfluß der Adsorptionsschicht, die sicherlich von den gleichen Atomen wie die Oxydkathode selbst gebildet wird, mit Hilfe der Dipoltheorie (s. Kap. 8, § 1) ohne Annahme irgendwelcher Reaktionen erklären läßt, scheint also die Reaktionstheorie hier kaum zuzutreffen.

---

1) K. Fredenhagen, Phys. ZS. 15, 19. 1914.

2) A. Gehrts, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 1047. 1913.

3) C. Davisson und H. Pidgeon, Phys. Rev. 15, 553. 1920.

Im Gegensatz zu dieser Reaktionstheorie steht die durch neuere Arbeiten weitgehend bestätigte Ansicht, daß auch die Emission der Oxyde rein thermischen Charakters ist. Während man jedoch lange Zeit (etwa von 1915 bis 1925) der Ansicht war, daß es sich hier um eine rein thermische Eigenschaft des Oxyds selbst handelt, hat neuerdings die Auffassung Platz gegriffen, daß die Emission nicht von dem reinen Oxyd ausgeht, sondern von der metallischen Komponente des Oxyds irgendwie noch in besonderer Weise beeinflußt wird. Diese Annahme wird durch Versuche von L. R. KOLLER[1]) gestützt, der durch Emissionsmessung für eine aus BaO und SrO gebildete Oxydkathode nach längerer Formierung (s. weiter unten) eine Austrittsarbeit $\psi^- = 1{,}04$ Volt feststellte. Durch Ausglühen bei sehr hoher Temperatur oder Zulassen von Sauerstoff oder Wasserdampf stieg die Austrittsarbeit auf $\psi^- = 3{,}1$ Volt. KOLLER erklärt diesen Anstieg durch Verdampfung bzw. Oxydation von vorher in der Oberfläche angereicherten Metallpartikelchen, wodurch die Emission auf den Betrag des reinen Oxyds gebracht wird. Die anfängliche Anreicherung mit Metallteilchen wurde nun von H. ROTHE[2]), der im übrigen ebenso wie KOLLER die Entaktivierung einer Oxydkathode durch Ausglühen ohne Emissionsstrom nachweisen konnte, durch Elektrolyse der Oxydschicht erklärt. Wird nämlich eine entaktivierte Oxydkathode durch Anlegen einer möglichst hohen äußeren Spannung mit einem Emissionsstrom belastet, so ist dieser anfänglich sehr klein, nimmt jedoch innerhalb weniger Stunden um das 50- bis 100fache zu. Gleichzeitig wird bei diesem Formierungsprozeß von der Kathode, die bei Erhitzung ohne Emission nicht nennenswert Gas abgibt, eine erhebliche Gasmenge entwickelt, wie ROTHE (l. c.) durch Messungen mit dem MC LEOD Manometer feststellte. Es steht diese Annahme der Elektrolyse recht gut in Einklang mit den Untersuchungen von F. HORTON[3]), der bei Leitfähigkeitsmessungen des CaO einen mit der Temperatur zunehmenden Polarisationseffekt beobachtete und daraus eine allerdings gegen die Elektronenleitung zurücktretende elektrolytische Leitung durch Ionen folgert. Außerdem konnte A. H. BARTON[4]) durch magnetische Zerlegung der von gut entgasten BaO und CaO Kathoden emitierten negativen Teilchen mit dem SMYTHschen Massenspektrographen (s. Kap. 5, § 4) zeigen, daß dies nicht nur Elektronen, sondern zum Teil auch einfach negativ geladene O_2-Ionen sind. Dabei nimmt

[1]) L. R. KOLLER, Phys. Rev. 25, 671. 1925.
[2]) H. ROTHE, ZS. f. Phys. **36**, 737. 1926.
[3]) F. HORTON, Phil. Mag. **11**, 505. 1906 und **28**, 24. 1924.
[4]) H. A. BARTON, Phys. Rev. **26**, 360. 1925.

diese Ionenemission mit der Temperatur in ähnlichem Maße wie die Emission der Elektronen zu und ist bereits bei niedrigeren Temperaturen als die Elektronenemission beobachtbar.

Auf Grund umfangreicher Untersuchungen des Formierungsprozesses von Oxydkathoden gelangt W. ESPE[1]) zu derselben Ansicht über deren Emissionsmechanismus, etwa folgender Art:

Durch den anfänglich sehr kleinen Emissionsstrom wird beim Formierungsprozeß das Oxyd elektrolytisch zersetzt. Im Gegensatz zu der FREDENHAGEN-GEHRTSschen älteren Rekombinationstheorie wird jedoch nicht angenommen, daß die Elektrolyse die direkte Ursache der Emission von Elektronen ist, wohl aber diese in folgender Weise beeinflußt: während der bei der Zersetzung frei werdende Sauerstoff in das Vakuum hinausdampft, bleibt das Erdalkalimetall im wesentlichen am Ort seiner Entstehung, wird durch ein vom Kerndraht kommendes Leitungselektron neutralisiert und kann je nach der vorhandenen Temperatur der Kathode in mehr oder weniger starkem Maße an die Oberfläche derselben diffundieren. Hier bildet es kleine metallische Inseln[2]), die infolge der geringen Austrittsarbeit der Erdalkalimetalle als die eigentlichen Emissionszentren der Elektronen im Sinne RICHARDSONS anzusprechen sind. Alles, was die Bildung dieser Emissionszentren fördert, erhöht die Emissionsfähigkeit (Elektronenemission bei gleicher Temperatur und gleicher makroskopischer Oberfläche) der Kathode, alles was sie zerstört, setzt die Emissionsfähigkeit herab. Demnach erhöht eine starke elektrolytische Vorbehandlung der Oxydschicht die Emission, dagegen setzt eine Verdampfung der aktiven Teile durch Anwendung hoher Temperaturen der Kathode ohne Anodenspannung, d. h. ohne neue Emissionszentren schaffenden Elektrolysierungsstrom, sowie eine Oxydation des Erdalkalimetalls sie in dem selben Maße herab, in dem das Metall an der Oberfläche durch Verdampfen verschwindet bzw. in Oxyd verwandelt wird. Konstanz der Emission tritt dann ein, wenn Gleichgewicht zwischen der Verdampfung des Metalls an der Kathodenoberfläche und seiner Neubildung durch Elektrolyse und nachfolgender Diffusion herrscht. Dieser Gleichgewichtszustand wird für jede Temperatur und Anodenspannung — denn diese beiden unabhängigen Variabeln bestimmen im wesentlichen die elektrolytische Neubildung der Emissionszentren — ein anderer sein.

b) Der Formierungsprozeß. Fig. 34 zeigt nach W. ESPE[1]) die Elektronenemission während des Formierungsprozesses einer

[1]) W. ESPE, Wiss. Veröff. d. Siem. Konz. 5, 29 und 46. 1927.

[2]) Vgl. hierzu Schluß von b) sowie d).



Oxydkathode, die aus einem Gemisch von Ca O, Ba O und Sr O bestand. Der anfänglich nur 1,3 mA betragende Emissionsstrom nimmt in der Versuchszeit von $5^1/_2$ Stunden, während der T = 1300° K und die Anodenspannung von 220 Volt konstant gehalten wurde, bis auf 111 mA zu. Die Abhängigkeit der Formierung

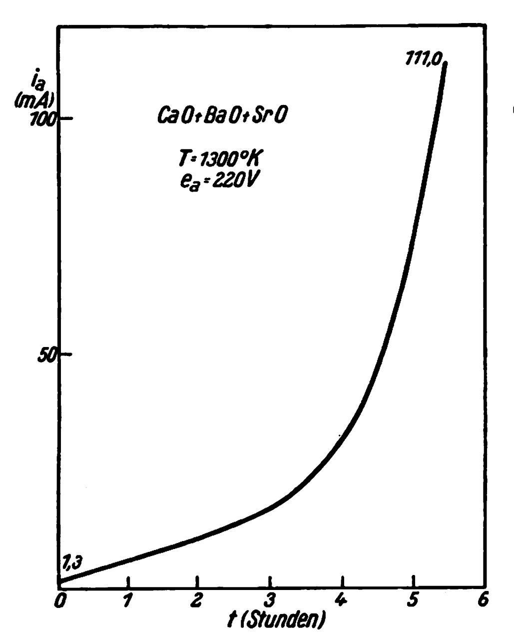


Fig. 34. Formierungsprozeß einer Oxydkathode (nach ESPE).

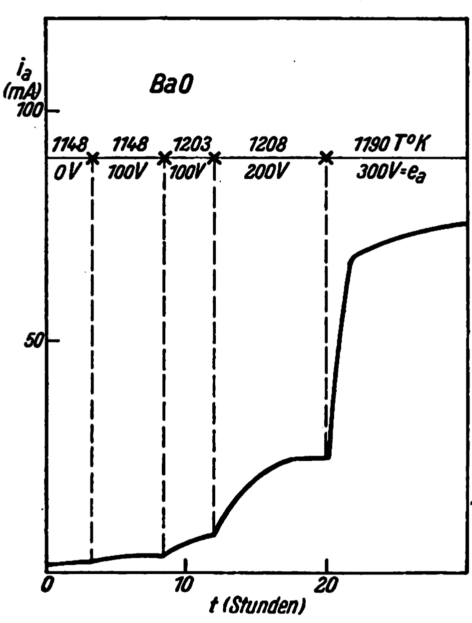


Fig. 35. Formierungsprozeß einer Oxydkathode bei verschiedenen Temperaturen und Anodenspannungen (nach ESPE).

von Temperatur und Anodenspannung zeigt Fig. 35 (die Betriebsdaten sind an die einzelnen Intervalle angeschrieben). In der ersten Versuchsperiode lag keine Spannung zwischen Kathode und Anode, und der Emissionsstrom, der durch kurzzeitiges Anlegen der Anodenspannung gemessen wurde, änderte sich während dieser Periode nicht wesentlich. Erst beim dauernden Anlegen der Anodenspannung tritt eine Formierung ein, und zwar um so intensiver, je höher die Anodenspannung und die Temperatur ist. Der ganze Formierungsprozeß ist also ausgesprochen eine Folgeerscheinung des durch die Oxydschicht hindurchfließenden Emissionsstromes. Eine Formierung ohne Anodenspannung bzw. Anodenstrom ist bisher nur in wenigen Ausnahmefällen beobachtet worden. So fand KOLLER (l. c.), daß sie in gewissem Umfange bei Bombardement mit positiven Ionen erfolgt. Außerdem wird auch

noch eine Formierung im gewissen Umfange durch Erhitzen bei 900—1000 K ohne Emission immer dann beobachtet, wenn eine vorher gut formierte Kathode durch kurzzeitiges hohes Erhitzen entaktiviert worden war[1]). Diese Formierung kann wohl leicht durch die Diffusion neuer Metallteilchen aus dem inneren Reservoir an die Oberfläche erklärt werden.

Mit dem Formierungsprozeß ist außerdem eine beträchtliche Gasentwicklung verbunden, die sich bei genügend hoher Anodenspannung durch ein mattblaues Glimmlicht, das oft das ganze Entladungsgefäß erfüllt, bemerkbar macht und auch, wie schon erwähnt wurde, durch Messungen mit dem Mc Leod Manometer nachweisbar ist, so daß geschlossen werden kann, daß es sich um Gase und nicht nur um Dämpfe handelt. Espe konnte bei seinen Versuchen durch Anwendung von in flüssiger Luft gekühlter Holzkohle das Glimmlicht völlig beseitigen. Vorläufig noch nicht erklärbar ist es jedoch, daß sich mit dem Ionisationsmanometer nach H. Simon[2]) (Messung der positiven Ionen, die durch Stoßionisationen im Entladungsraum entstehen und zu einer negativ geladenen Sonde fliegen) auch in den Fällen, in denen das ganze Rohr mit Glimmlicht erfüllt ist, kein der Stärke des Glimmlichtes entsprechender positiver Ionenstrom nachweisen läßt[3]).

Nach den unter a) besprochenen Überlegungen müßte das bei der Formierung entwickelte Gas im wesentlichen Sauerstoff sein, wie außer durch den Nachweis der negativen O_2-Ionen neuerdings auch tatsächlich von F. Detels[4]) durch spektroskopische Untersuchung des entwickelten Gases gezeigt wurde. Daß bei abgeschmolzenen Röhren eine dauernde Erhöhung des Druckes nicht eintritt, wird man dadurch zu erklären versuchen, daß im stationären Betrieb eine dauernde Elektrolyse und damit verbundene Gasabgabe nur in dem Umfange eintritt, wie Erdalkalimetall an die Oberfläche diffundiert und in das Vakuum verdampft. Die Sauerstoffmenge, die dieser verhältnismäßig geringen Gasmenge entspricht, kann aber durch den Niederschlag von verdampften Metallteilchen, der sich auf allen Röhrenteilen und den Gefäßwänden bildet, chemisch durch Rückbildung von Oxyd oder physikalisch durch „clean up“ Effekt (s. Teil II) gebunden werden, so daß z. B. abgeschmolzene technische Oxydkathodenrohre gutes Vakuum zeigen, wenigstens solange der Strom nicht eine gewisse Grenze überschreitet. In welchem Umfange solche Niederschläge auf allen Röhrenteilen tatsächlich vorhanden sind, läßt sich durch

[1]) Siehe z. B. W. Espe, l. c. und M. S. Glass, Phys. Rev. 25, 521. 1926.
[2]) H. Simon, ZS. f. techn. Phys. 5, 221. 1924.
[3]) Nach unveröffentlichten Messungen von H. Rothe.
[4]) F. Detels, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 30, 10 und 52. 1927.

Messung von Voltaspannungen zwischen Kathode und dem umgebenden Anodenzylinder zeigen[1]).

Eine gewisse Schwierigkeit der metallischen Theorie bildet die Frage, weshalb die an sich so leicht verdampfenden Metallatome trotz der hohen Kathodentemperatur nur in so geringem Maße von der Oberfläche verdampfen. Man könnte daran denken, daß die Ba- usw. Atome nicht in Form kleiner Tröpfchen, sondern in atomar absorbiertem Zustand auf der Oxydoberfläche festhaften, was nach der Dipoltheorie (Kap. 8, § 1) durch die größere Elektronenaffinität der reinen Oxyde erklärt werden könnte, wodurch ähnlich wie bei Cs auf Wolfram die Metallatome bis zu hohen Temperaturen adsorbiert bleiben. Bei der Weiterentwicklung der Oxydkathoden müßte also vielleicht nach einer Substanz gesucht werden, die wie z. B. das Wolfram beim Thoriumproblem die Erdalkaliatome noch fester bindet und wenn möglich, durch Diffusion aus dem Innern an die Oberfläche die verdampfende Menge ersetzt, vor allem aber noch eine weitgehendere Bedeckung der Oberfläche mit diesen Atomen ermöglicht. Denn aus den später noch zu besprechenden Emissionsmessungen scheint hervorzugehen, daß bei den jetzigen Oxydkathoden nur ein verschwindender Bruchteil der Oberfläche formiert ist und für die Emission in Frage kommt.

Es sei an dieser Stelle auch auf eine Untersuchung von S. Dushman[2]) hingewiesen, in welcher die Austrittsarbeit von Uran, Zirkon, Yttrium und Cer bestimmt wurde (s. Tabelle), wobei diese Materialien, ebenso wie Thorium in Form von Oxyden dem Wolframpulver, das zur Herstellung von Wolframdrähten diente, zugesetzt wurden.

Eine außerordentliche Stütze erhält die metallische Emissionstheorie noch durch das erst in neuester Zeit eingeführte Metalldampfherstellungsverfahren. Bei dem bisher beschriebenen Formierungsprozeß dicker Oxydschichten gelangen die Metallteilchen durch Diffusion aus dem Innern der Oxydschicht an die Oberfläche. Bei dem Metalldampfverfahren hingegen wird im Außenraum ein gewisser Dampfdruck des betreffenden Metalles erzeugt, so daß ebenso wie beim Caesium-Problem die Metallteilchen von außen auf die Glühoberfläche auftreffen und dort adsorbiert werden. Auf diesem Wege lassen sich Glühkathoden mit ebenso niedrigen Austrittsarbeiten wie nach dem vorigen Verfahren herstellen. Um eine recht wirksame Adsorption zu erhalten, wird man dabei ein Kerndrahtmaterial recht großer Elektronenaffinität (große Austrittsarbeit) benutzen, wie z. B. oxydierten Wolfram-

[1]) Siehe z. B. H. Rothe, ZS. f. techn. Phys. **6**, 633. 1925 und ZS f. Phys. **38**, 410. 1926; A. Katsch, ZS. f. Phys. **38**, 407. 1926.

[2]) S. Dushman, Phys. Rev. **21**, 623. 1923.

draht. Allerdings tritt in diesem Falle, besonders wenn die Wolframoxydschicht einige Dicke besitzt, eine erneute Oxydation des Metalls ein, so daß sich im Endeffekt wiederum eine Kathode mit einem Oxydüberzug ergibt, wobei dieser sehr gleichmäßig dick (vielleicht einige hundert Atomschichten dick) ist, sich jedoch sehr leicht und allein durch Erhitzen aktivieren läßt. Näheres über diese Kathoden und deren Herstellung siehe in Teil II dieses Artikels. Genauere Emissionsuntersuchungen an ihnen sind bisher noch nicht veröffentlicht worden.

c) Aufheizung der Oxydschicht. Der Spannungsabfall quer durch die Oxydschicht hat neben seiner besprochenen, aber wohl noch nicht restlos geklärten Bedeutung für die Formierung der Oxydfäden noch eine andere Wirkung; er bedingt eine mehr oder weniger ausgesprochene Wärmeentwicklung, eine sog. „Aufheizung" des Oxyds durch den Emissionsstrom. Durch diese kann der in Kap. 6, § 4 besprochene, mit der Elektronenemission verbundene Abkühlungseffekt zum Teil oder auch völlig kompensiert werden. Bei größeren Strömen und dicken gleichmäßigen Oxydschichten kann die „Aufheizung" der Oxydschicht sogar den Abkühlungseffekt soweit überwiegen, daß die Kathode auch beim Verkleinern oder völligem Abschalten des Heizstromes normal weiterglüht und Elektronen emittiert. Bei ungleichmäßiger Oxydschicht heizen sich dagegen nur einzelne Stellen auf, wahrscheinlich die am besten formierten, und von denen der größte Teil der Emission ausgeht; oder auch ringförmige Partien der Oxydschicht, die einen geringeren Durchmesser und daher geringere Strahlungsverluste besitzen. Es entstehen dann in der Oxydschicht lokale Überhitzungen, die zu den bekannten „bright spots" und dem Abplatzen des Oxyds an einzelnen Stellen führen können[1]).

Bei Bestimmung der Austrittsarbeit von Oxydkathoden sowohl aus Sättigungsstrommessungen wie aus dem Abkühlungseffekt, muß der Aufheizeffekt unbedingt berücksichtigt werden. Bei der Bestimmung aus dem Abkühleffekt lassen sich nach ROTHE[2]) Aufheiz- und Abkühlungseffekt voneinander trennen, indem die Differenz der zuzuführenden Heizleistung mit und ohne Emission nicht nur für den Sättigungsstrom, sondern auch für Raumladungsströme gemessen wird. Die Temperaturkontrolle erfolgt dabei am besten mit einem Mikropyrometer (s. Abschnitt d), da die Prüfung durch Messung des Heizdrahtwiderstandes nur bei dünnen Oxydschichten zuverlässig ist. Für die Differenz dieser Leistungen kann dann geschrieben werden:

---

[1]) Siehe auch W. ESPE, l. c.

[2]) H. ROTHE, ZS. f. Phys. **36**, 737. 1926.

$$\mathfrak{L} = i^2 \cdot R_q - (i\,\psi^- + E_{kin})\ \text{Watt}$$

oder

$$\frac{\mathfrak{L} + E_{kin}}{i} = i \cdot R_q - \psi^-.$$

(R_q gesamter Querwiderstand der Oxydschicht.)

Da die linke Seite nach unseren früheren Betrachtungen über E_{kin} (s. Kap. 6, §§ 9 u. 10) mit hinreichender Annäherung bekannt ist, kann also sowohl ψ^- wie R_q berechnet werden, wenn $\mathfrak{L}$ für mehrere Stromwerte gemessen wurde. Auf Grund solcher Messungen, die allerdings noch mit einigen Fehlerquellen behaftet waren, schätzte H. Rothe[1]) den Widerstand R_q bei technischen Oxydkathodenrohren auf einige 100 Ω/mm².

Vor allem durch diesen Aufheizungseffekt erklärt sich wohl auch das Fehlen der Sättigung bei den meisten Oxydkathoden, sobald die Temperatur eine gewisse Grenze überschreitet[2]). Da mit einer Erhöhung der Anodenspannung immer eine, wenn auch zunächst geringe Erhöhung des Emissionsstromes (s. Kap. 11) verbunden ist, steigt infolge Aufheizung die Temperatur der Kathode, wodurch rückwirkend eine erhöhte Emission und Aufheizung verursacht wird, bis sich für die betreffende Anodenspannung eine Temperatur eingestellt hat, für die Gleichgewicht zwischen der insgesamt zugeführten und der weggestrahlten Wärmeleistung besteht. Bei niedrigeren Temperaturen mit geringer Emission ($\sim 10^{-6}$ Amp) ist die im Widerstand abgegebene Wärmeleistung noch nicht groß genug, um eine wesentliche Aufheizung herbeizuführen, so daß die Sättigung immerhin ziemlich ausgesprochen ist. Doch ist auch bei diesen kleinen Strömen, wo ein Aufheizeffekt kaum mehr in Betracht kommen kann, die Sättigung weniger ausgesprochen, als dem normalen Schottkyeffekt entspricht, so daß anzunehmen ist, daß noch weitere Ursachen dabei mitwirken. Ähnliche Erscheinungen treten auch bei Kathoden mit anderen Oberflächenschichten und z. T. auch bei anscheinend reinen Oberflächen auf[3]).

Eine eingehende Untersuchung der Leitfähigknit der Oxyde wurde außer in der zitierten Arbeit von Horton noch von H. J. Spanner[4]) durch Messung des Widerstandes von gepreßten Oxydpastillen bei

---

[1]) H. Rothe, ZS. f. Phys. **36**, 750. 1926; Ergänzung dazu: ZS. f. Phys. **41**, 530. 1927.

[2]) W. Espe, a. a. O. S. 37, Fig. 6.

[3]) Z. B. bei der Emission des Kaliums; O. W. Richardson und A. F. A. Joung, Proc. Roy. Soc. London **104**, 611, 1923 und **107**, 377. 1925.

[4]) H. J. Spanner, Ann. d. Phys. **75**, 609. 1924.

verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Er stellte dabei fest, daß sich auch die Leitfähigkeit, ebenso wie die Emission mit der Temperatur nach einem Exponentialgesetz ändert und um so größer ist, je höher die Emission des Oxydes bei der betreffenden Temperatur ist. Bemerkenswert ist hierbei, daß die Exponentialkonstante b der Leitfähigkeit kleiner ist, als die der Emission, so daß der Spannungsabfall in der Schicht bei (hinreichender) Sättigung und erst recht der Aufheizeffekt in diesem Gebiet bei hohen Temperaturen bedeutend größer ist als bei tiefen.

d) Die Emissionskonstanten der Oxyde. Wie Espe in der zitierten Arbeit ausgeführt hat, müssen bei der Bestimmung der Austrittsarbeit von Oxydkathoden eine Reihe Fehlerquellen berücksichtigt werden. Die hauptsächlichste Forderung ist die Konstanz der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode während einer Meßreihe. Es ist diese zugleich am schwierigsten zu erfüllen, denn wir sahen, daß die bei der Strommessung dauernd stattfindende Formierung sowohl von Temperatur wie Anodenspannung abhängig ist, so daß mit einer Änderung beider zwangsläufig auch eine Änderung der Oberfläche verbunden ist. Diese Konstanz läßt sich wenigstens für die zur Aufnahme einer Meßreihe notwendige Zeit erreichen, indem Kathoden mit verhältnismäßig dicker Oxydschicht benutzt werden. Diese müssen vor Beginn der Messung bei der höchsten zur Verwendung kommenden Anodenspannung und Temperatur längere Zeit formiert werden, bis aus der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auf einen konstanten Zustand der Schicht geschlossen werden kann. Dieser Zustand wird sich nun bei Veränderung von Temperatur und Spannung nicht sofort wesentlich ändern, da nach der geschilderten Theorie in der dicken Schicht ein Reservoir an aktiven Teilchen zur Verfügung steht, das sich nicht so rasch erschöpft. Bei sehr dünnen Kathodenschichten hingegen ist dieses Reservoir so klein, daß sich die Oberfläche schnell den neuen durch Anodenspannung und Temperatur gegebenen Bedingungen anpaßt und sich mit der Temperaturänderung während einer Meßreihe fortlaufend ändert. Wesentliche Fehler können dann jedoch durch die besprochene Aufheizung hervorgerufen werden, besonders, wenn die Kathodentemperatur, wie es bei vielen Untersuchungen geschah, aus dem Widerstand des als Träger für das Oxyd dienenden Glühdrahtes bestimmt wird. Denn es kann vor allem eine dicke Oxydschicht, die evtl. im schlechten thermischen Kontakt mit dem Glühdraht steht, infolge der Aufheizung eine bedeutend höhere Temperatur besitzen, als aus dem Widerstand des Glühdrahtes bestimmt wird. Espe benutzte daher zur Temperaturmessung ein Mikro-

pyrometer der Siemens & Halske A.-G., mit dem die Temperatur der Oxydfläche bei zwanzigfacher Vergrößerung punktweise bestimmt und auf Gleichmäßigkeit untersucht wurden. Allerdings ist mit einem Pyrometer eine Temperaturmessung erst oberhalb 1000° K genau möglich. Die Oxyde können dabei nach den Beobachtungen von H. D. Arnold[1]) im roten Teil des Spektrums als schwarzer Strahler angesehen werden, so daß mit einem für schwarze Strahlung geeichten Pyrometer direkt die wahre Temperatur der Oxydoberfläche gemessen wird. Durch diese direkte Temperaturmessung läßt sich der Aufheizungseffekt, sofern er hinreichend gleichmäßig ist, vollkommen eliminieren.

Was die Entgasungsbedingungen bei den Versuchen betrifft, so ist zu berücksichtigen, daß, ähnlich wie bei den Metallen, nach L. R. Koller[2]) schon geringe Reste von Sauerstoff oder Wasserdampf die Emission bedeutend herabsetzen, während Argon, CO, CO_2, und H_2 die Emission je nach dem Formierungszustand um das 10 bis 100fache erhöhen. Zwar werden die Gasreste im allgemeinen schon weitgehend durch die auf allen Röhrenteilen haftenden Niederschläge von verdampften Oxydteilchen adsorbiert; trotzdem ist jedoch bei genaueren Messungen die Verwendung besonderer Sorptionsmittel, z. B. in flüssiger Luft gekühlter Holzkohle, erforderlich.

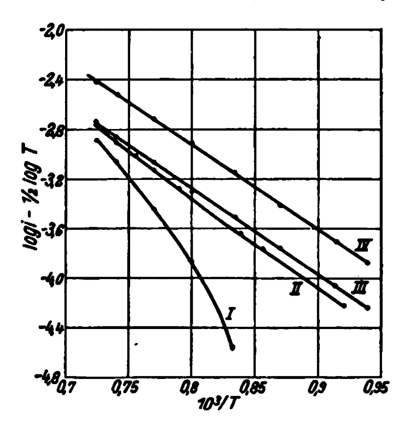
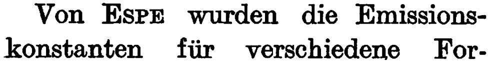


Fig. 36. Richardsonsche Gerade einer Oxydkathode für verschiedene Formierungszustände (nach Espe).



Von Espe wurden die Emissionskonstanten für verschiedene Formierungszustände experimentell bestimmt. In Fig. 36 sind einige der erhaltenen Richardsonschen Geraden für den Formierungsprozeß einer SrO-Kathode wiedergegeben (Espe benutzte zur Wiedergabe die $T^{\frac{1}{2}}$-Form der Emissionsgleichung. Jedoch weichen diese Kurven qualitativ nicht wesentlich von der Darstellung durch das T^2-Gesetz ab). Die Kurve I stellt die Emission einer frischen, vor der Messung noch nicht formierten Kathode dar. Wegen der unvermeidlichen Formierung während der Strommessung selbst besitzt diese Kurve nicht den gewöhnlichen geradlinigen Verlauf, sondern krümmt sich bei höheren Temperaturen im Sinne einer Verkleinerung der Austrittsarbeit. Schon nach kurzer Formierung bei 200 Volt Anodenspannung (die Wirksamkeit

[1]) H. D. Arnold, Phys. Rev. **16**, 70. 1920.
[2]) L. R. Koller, Phys. Rev. **25**, 671. 1925.

dieser Spannung für die Formierung hängt natürlich ganz von den Dimensionen des Anodenzylinders und außerdem von der Dicke der Oxydschicht ab; bei sehr kleinem Durchmesser genügen zur Formierung schon geringere Spannungen) ist jedoch die Emission bedeutend gestiegen und die Meßpunkte liegen auf der durch Kurve II wiedergegebenen Geraden. Durch längere Formierung mit derselben Anodenspannung ergibt sich im Endzustand die Kurve III und bei Erhöhung der Anodenspannung auf 300 Volt eine weitere bedeutende Vergrößerung der Emission auf die durch Kurve IV wiedergegebenen Werte. Aus diesem Diagramm läßt sich leicht die Wirkung des Formierungsprozesses erkennen. Im Anfang besitzt die Kathode eine der maximalen Steilheit der Kurve I entsprechende große Austrittsarbeit, die jedoch schon durch geringe Formierung, wie sie z. B. schon bei den Strommessungen erfolgt, auf einen sehr viel niedrigeren Wert gebracht wird. Höchst bemerkenswert ist es jedoch, daß von nun an (Übergang von II nach III und von III nach IV) durch die Formierung nicht mehr eine Änderung der Neigung der Richardsonschen Geraden, sondern nur noch eine Parallelverschiebung hervorgerufen wird, woraus auf eine beträchtliche Vergrößerung der Mengenkonstanten (unserer Größe $\mathfrak{A}$) geschlossen werden kann, während die Austrittsarbeit b_0 konstant bleibt.

Dieser Befund scheint eine weitere starke Stütze der diskutierten Aktivierungshypothese zu bilden. Eine noch nicht formierte Oxydkathode besitzt danach wegen Fehlens der wirksamen Metallteile auf der ganzen Oberfläche eine große Austrittsarbeit. Jedoch schon durch einen geringen Emissionsstrom werden zuerst nur an einzelnen Stellen auf dem Oxyd „Inseln" von metallischen Erdalkaliatomen gebildet, welche bereits die niedrige Austrittsarbeit besitzen und den überwiegenden Teil der ausgesandten Elektronen emittieren. Durch längere Formierung kann weiterhin nur noch die Zahl oder der Umfang solcher „Inseln" und damit die Konstante $\mathfrak{A}$, die ja der wirksamen Oberfläche proportional ist, aber nicht mehr die Austrittsarbeit verändert werden. Damit dieser Effekt eintreten kann, ist es zufolge der Dipoltheorie (s. Kap. 8, § 1) allerdings notwendig, daß diese Inseln mindestens 200—300 Atomdurchmesser groß sind. Diese Anhäufung der Metallatome würde nach Espe im Sinne einer Bildung kleiner Metalltröpfchen zu denken sein. Wir möchten jedoch aus den bereits besprochenen Gründen eher an Stellen lokaler Oberflächenbesetzung mit Metallatomen denken. Unter beiden Annahmen würde man die Anhäufung an einzelnen bevorzugten Stellen der Oberfläche dadurch zu erklären suchen, daß sich wegen des hohen und sicherlich örtlich wechselnden

Widerstandes der Oxydschicht der Strom nicht gleichmäßig über die ganze Fläche verteilt, sondern diese nur an einzelnen Stellen durchfließt (Bildung von Stromfäden, vielleicht längs „innerer Oberflächen" des Oxydaggregates), an denen allein eine Elektrolyse und Bedeckung der Oberfläche mit Fremdatomen stattfindet. Je größer die Anodenspannung und der Strom ist, desto mehr Stromfäden können sich ausbilden, und an desto mehr Stellen findet die Bedeckung der Oberfläche mit Metallatomen statt. Da hiernach die Wirksamkeit der Formierung sehr stark von den Eigenschaften der aufgetragenen Oxydschicht, die bei fabrikationsmäßiger Herstellung immer einigen Schwankungen unterliegen werden, abhängt, erklären sich auch die starken Unterschiede der Emission bei ganz gleich hergestellten Oxydkathoden. Im Gegensatz zu diesem ESPEschen Befund über die Vorgänge beim Formierungsprozeß, findet DETELS (l. c.) bei der Formierung in allen Stadien dieses Prozesses sowohl eine Änderung von $\mathfrak{A}$ wie auch von b. Allerdings muß es dahingestellt bleiben, inwieweit dieses Ergebnis durch die nicht so genaue Temperaturbestimmung (diese erfolgte durch Widerstandsmessung des Kerndrahtes) beeinflußt ist.

Es sollen jetzt noch die Austrittsarbeiten für verschiedene Oxyde zusammengestellt werden. Aus einer der ersten Untersuchungen der Oxydemission durch F. DEININGER[1]) geht hervor, daß diese unabhängig von dem Material des Glühdrahtes und eine charakteristische Eigenschaft des betreffenden Oxyds ist, wie es auch allen unseren Anschauungen über die Wirkung von Oberflächenschichten entspricht (s. z. B. die Betrachtungen über die Austrittsarbeit bei Adsorption von Cs auf reinem und oxydiertem Wolframdraht, Kap. 8, § 3). Bei der großen Zahl von Untersuchungen, die zur Bestimmung der Austrittsarbeit der Oxyde unternommen wurden, wurden immer wieder außerordentlich voneinander abweichende Werte beobachtet. Dies liegt sicherlich vor allem daran, daß einesteils unreine Substanzen benutzt wurden, andernteils aber bis vor kurzem die Vorgänge beim Formierungsprozeß noch nicht richtig erkannt worden waren, so daß die meisten Untersuchungen an gering oder gar nicht formierten Kathoden angestellt wurden. Vielleicht entsprechen die von KOLLER (l. c.) bei Anwesenheit von Sauerstoff bestimmten Emissionskonstanten der Emission des reinen Oxyds. Er erhielt unter Benutzung des T^2-Emissionsgesetzes für ein Gemisch von zwei Teilen SrO und drei Teilen BaO

$$\mathfrak{A} = 4{,}27 \cdot 10^3 \text{ Amp/cm}^2 \text{ Grad}^2$$
$$b_0 = 35\,900 \text{ Grad}; \quad \psi_0^- = 3{,}1 \text{ Volt}$$

[1]) F. DEININGER, Ann. d. Phys. 25, 258. 1908.





und nach der Formierung derselben Kathode

$$\mathfrak{A} = 1{,}07 \cdot 10^{-3} \text{ Amp/cm}^2 \text{ Grad}^2$$
$$b^0 = 12100 \text{ Grad}; \ \psi_0^- = 1{,}04 \text{ Volt.}$$

Als die zuverlässigsten Werte für formierte Oxydkathoden müssen wohl die von ESPE (l. c.) bezeichnet werden. Er beobachtete für BaO, CaO und SrO Werte von $\mathfrak{A}$, die je nach dem Grad der Formierung zwischen

$$\mathfrak{A} = 0{,}2 \cdot 10^{-3} \text{ und } 20 \cdot 10^{-3} \text{ Amp/cm}^2 \text{ Grad}^2$$

schwankten, und die Austrittsarbeiten

$$\text{für CaO } \psi_0^- = 1{,}77 \pm 0{,}03 \text{ Volt}$$
$$\text{SrO } \psi_0^- = 1{,}27 \pm 0{,}025 \text{ Volt}$$
$$\text{BaO } \psi_0^- = 0{,}99 \pm 0{,}03 \text{ Volt}.$$

Der Wert von BaO stimmt also recht gut mit der Messung von KOLLER überein. Austrittsarbeiten derselben Größe konnte H. ROTHE (l. c.) an technischen Oxydkathodenrohren feststellen. In Tabelle (19) sind schließlich noch für eine größere Zahl von Oxyden die Austrittsarbeiten zusammengestellt, wobei diese mit den obigen Einschränkungen aufgefaßt werden müssen. Ein etwas eingehenderer Vergleich aller Messungen der Austrittsarbeiten von CaO, SrO und BaO befindet sich bei ESPE.

H. J. SPANNER[1]) kommt auf Grund seiner Messungen zu der Ansicht, daß die Austrittsarbeit der verschiedenen Oxyde eine höchst einfache Funktion der Atomnummer (Z = Kernladungszahl) und der Zahl N der Valenzelektronen des emittierenden Metallatoms sind. Diese Funktion wird in befriedigender Weise durch die empirische Gleichung

$$\psi^- = \frac{7}{4} \frac{N^{\frac{3}{2}}}{Z^{\frac{1}{2}}} + 1 \text{ Volt},$$

deren theoretische Fundierung noch aussteht, wiedergegeben.

Es fragt sich nun, ob auch bei den Oxyden der von der theoretischen Größe so stark abweichende Wert von $\mathfrak{A}$ wenigstens zum Teil durch eine Temperaturabhängigkeit von b und nicht nur durch die besprochene geringe Bedeckung der Oberfläche mit Erdalkaliatomen erklärt werden kann. Aus der Konstanz der Voltaspannung, die H. ROTHE[2]) an einem technischen Oxydkathodenrohr über einen Temperaturbereich der Kathoden von mehreren hundert Grad feststellte, scheint jedoch hervorzugehen, daß eine solche Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit

[1]) H. J. SPANNER, Ann. d. Phys. 75, 609. 1924.
[2]) H. ROTHE, ZS. f. techn. Phys. 6, 633. 1925.



nicht wesentlich vorhanden ist. Da nach ESPE die Konstante $\mathfrak{A}$ der Oxydemission nicht größer, sondern wesentlich kleiner als die Normalkonstante **A** bei temperaturunabhängiger Austrittsarbeit ist, scheint tatsächlich bei den normalen Oxydkathoden nur ca der 1000te Teil der Oberfläche aktiviert zu sein. Um exakte Schlußfolgerungen über diese Fragen ziehen zu können, ist es jedoch auch hier notwendig, daß die Messung der Voltaspannung und der Emissionskonstanten an ein

Tabelle 19.

Die Austrittsarbeiten (in Volt) von Metallverbindungen (meist in Form von Oxyden).

Gruppe des periodischen Systems II	III	IV
Be[1]) 3,45	B[1]) 4,15	[C[7]) 4,3]
Mg[1]) 3,01	Al[1]) 3,95	Si[1]) 4,8
	Sc[1]) 3,6	Ti[1]) 4,0
Ca[2]) 1,77 ± 0,03		
[3]) 2,24	Y[1]) 3,1	Zr[3]) 3,28
[1]) 2,4	[5]) 3,13	[1]) 3,6
[4]) 2,5	[3]) 3,19	
Zn[5]) 3,02	La[5]) 3,26	
Sr[2]) 1,27 ± 0,025	Ce[3]) 3,07	
[6]) 1,79	[5]) 3,20	
[1]) 2,15		
Cd[5]) 2,60		
Ba[2]) 0,99 ± 0,03		
[6]) 1,59		
[1]) 1,85		

und demselben Rohr etwa mit der im Kap. 7, § 2, besprochenen Anordnung geschieht [8]).

---

[1]) H. J. SPANNER, Ann. d. Phys. 75, 609. 1924.

[2]) W. ESPE, Wiss. Veröff. d. Siem. Konz. 5, 46, 1924.

[3]) S. DUSHMAN, Phys. Rev. 21, 623. 1923.

[4]) W. GERMERSHAUSEN, Ann. d. Phys. 51, 705 und 847. 1916.

[5]) F. JENTZSCH, Ann. d. Phys. 27, 128. 1908.

[6]) C. DAVISSON und L. H. GERMER, Phys. Rev. 21, 208. 1923 und 24, 666. 1924.

[7]) C rein; J. LANGMUIR und K. H. KINGDON, Phys. Rev. 21, 381. 1923.

[8]) Unter Berücksichtigung der NORDHEIMschen Reflexionshypothese (Kap. 4, § 5) wären auch gerade für die Oxyde Reflexionsmessungen bei kleineren Geschwindigkeiten von Interesse. Der Ansicht NORDHEIMS (l. c. S. 853), daß bei der Emission eine merklich andere Raumladungsverteilung herrscht, als bei der Reflexion, vermögen wir uns aus den in der Phys. Zschr. 15, 872. 1914 entwickelten Gründen nicht anzuschließen.

Es bleibt jetzt noch die Emission von Mischungen verschiedener Oxyde zu betrachten. Bei der technischen Herstellung von Oxydkathoden werden solche Mischungen oft verwendet, da BaO, das die wirksamste Kathode ergibt, allein zu stark verdampft[1]), aber durch Mischung mit einem weniger verdampfenden Oxyd, wie z. B. SrO bedeutend widerstandsfähiger gemacht werden kann[2]). SPANNER (l. c.) führte Versuche mit verschiedenen Mischungsverhältnissen von CaO, BaO und SrO aus und fand dabei für bestimmte Verhältnisse Maxima der Emission. Jedoch zeigte ESPE, daß bei geeigneter Formierung Oxydmischungen ungefähr die Austrittsarbeit des aktivsten Bestandteiles auch dann zeigen, wenn dieser nur in kleinen Mengen vorhanden ist. Um daher bei Untersuchungen nicht durch Infektion mit geringen Mengen aktiver Substanzen zu Falschmessungen zu gelangen, muß sehr genau auf Reinheit der benutzten Reagenzien geachtet werden.

Außer den Oxyden wurden von SPANNER auch noch andere Verbindungen der Erdalkalimetalle wie die Karbide, Silizide, Sulfide, Fluoride und Hydride untersucht. Diese Verbindungen zeigen fast die gleiche Emission wie die Oxyde mit Ausnahme der Hydride, die eine bedeutend größere Emission ergeben. SPANNER schließt daraus, daß die Elektronenemission einer Verbindung gleich Emission der Einzelteile plus Störungsglied ist, wobei letzteres trotz chemischer Bindungskräfte im allgemeinen zu vernachlässigen sein soll. Dem Wasserstoff wird dabei eine Eigenemission zugesprochen, welche die der Metalle noch wesentlich übertrifft, während die Eigenemission von O, S, SiO_3, CO_3 und Fl als sehr klein angenommen wird. Nach allem, was über die Formierungsprozesse sowie über die theoretische Bedingtheit der Austrittsarbeit gesagt wurde, scheint jedoch ein so einfacher Zusammenhang mit atomaren Eigenschaften nicht sehr wahrscheinlich. Man müßte eher annehmen, daß, wenn sich der SPANNERsche Befund bestätigt, die emittierenden Stellen in allen Substanzen wesentlich durch die gleichen Teilchen, etwa die betreffenden Metallatome, konstituiert werden, wobei in den Wasserstoffverbindungen dem H noch eine die Austrittsarbeit erniedrigende Rolle zufällt. Wieweit der Reinheitsgrad der verwendeten Substanzen bei SPANNER die Ergebnisse beeinflußt hat, entzieht sich unserem Urteil[3]). Aus den Mitteilungen von SPANNER ist auch

[1]) Siehe z. B. H. D. ARNOLD, Phys. Rev. **16**, 70. 1920.

[2]) Siehe hierzu auch die Messungen von Schumacher, Am. Chem. Soc. **48**, 396. 1926, über die Schmelzpunkte des BaO, CaO und SrO, die sich ähnlich, wie deren Emission und Verdampfung abstufen.

[3]) Man könnte z. B. daran denken, daß die Oxyde in der Emission alle anderen Verbindungen übertreffen und überall in hinreichender Menge vorhanden sind.



nicht zu ersehen, ob die größere Emission der Hydride durch eine Verringerung der Austrittsarbeit oder durch eine größere Konstante 𝔄 hervorgerufen wird.

Während die Elektronenemission außerordentlich groß ist, konnte eine positive Ionenemission bei den Oxyden bisher nur von M. S. Glass¹) bei Temperaturen oberhalb 1130° C festgestellt werden. Andere Autoren fanden immer wieder die Feststellung A. Wehnelts²) bestätigt, daß die Oxydkathoden keinerlei positive Ionen emittieren. Auch H. A. Barton und Mitarbeiter konnten bei Untersuchung der im vorigen Paragraphen beschriebenen erdalkalioxydhaltigen Gemische mit dem Smythschen Massenspektrographen keine positiven Ionen nachweisen.

Zehntes Kapitel.

Bewegung der Elektronen im Vakuum.

§ 1. Einleitung und Übersicht.

In allen bisherigen Betrachtungen hatten wir uns bis auf die kurzen Abschnitte über die Behandlung des Elektronendampfes als ideales Gas und über den Zusammenhang zwischen Teilchenströmung und Konzentration nur mit dem Austritt der Elektronen, sowie anderer geladener Teilchen aus festen oder flüssigen Phasen befaßt, ohne sonst näher auf deren Verhalten im Dampfraum einzugehen. Wir hatten jedoch gesehen, daß bei normalen Sättigungsstrommessungen, wenn alle die Grenzfläche durchfliegenden geladenen Teilchen durch ein äußeres Feld schnell genug weggeführt werden, nur vernachlässigbar kleine elektrische Wechselwirkungen zwischen diesen bestehen, und der übergehende Strom nur von Art und Temperatur der Glühoberfläche abhängt. Solche elektrischen Kräfte sind jedoch in außerordentlich starkem Maße vorhanden, wenn die äußeren Felder nur schwach sind, so daß nicht sofort alle austretenden Elektronen abtransportiert werden, oder wenn diese sogar so gerichtet sind, daß sie deren Austritt verhindern oder

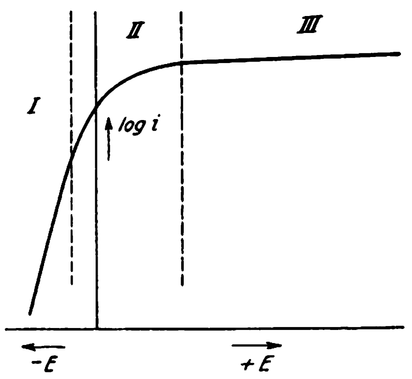


Fig. 37. Emissionskennlinien einer Glühkathode.

¹) M. S. Glass, Phys. Rev. 28, 521. 1926.

²) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 14, 425. 1904.

zum mindestens erschweren. In beiden Fällen stauen sich die geladenen Teilchen in einer dichten Wolke — der sogenannten Raumladungswolke — vor der Glühoberfläche und infolge der abstoßenden Kräfte, welche die gleichartigen Ladungen aufeinander ausüben, ist der Potentialverlauf zwischen den Elektroden ein anderer und die Strömung zur Gegenelektrode gehorcht ganz anderen Gesetzen, als wir sie bisher aufstellten.

Betrachten wir die gesamte Emissionskennlinie einer nur Elektronen emittierenden Glühoberfläche[1]), die durch Darstellung des Elektronenstromes als Funktion der Anodenspannung erhalten wird, so können wir in dieser drei stetig ineinander übergehende Gebiete unterscheiden. Fig. 37 zeigt eine solche Kennlinie, wobei der Strom im logarithmischen Maßstab über der Spannung aufgetragen ist. Im Sättigungsgebiet III, für das alle unsere bisherigen Betrachtungen gelten, ist der Strom fast unabhängig von der Spannung (die vorhandene geringe Abhängigkeit soll erst im Kap. 11 behandelt werden) und nur durch die Temperatur und Beschaffenheit der Kathode gegeben. Im Raumladungsgebiet II hingegen, ist der Strom für eine bestimmte Elektrodenanordnung in erster Linie nur durch die zwischen den Elektroden liegende Spannung gegeben und die Kathodentemperatur hat sehr geringen Einfluß, während im Gebiet I (dem Anlaufstromgebiet) sowohl die Lage, wie Neigung der Kennlinie

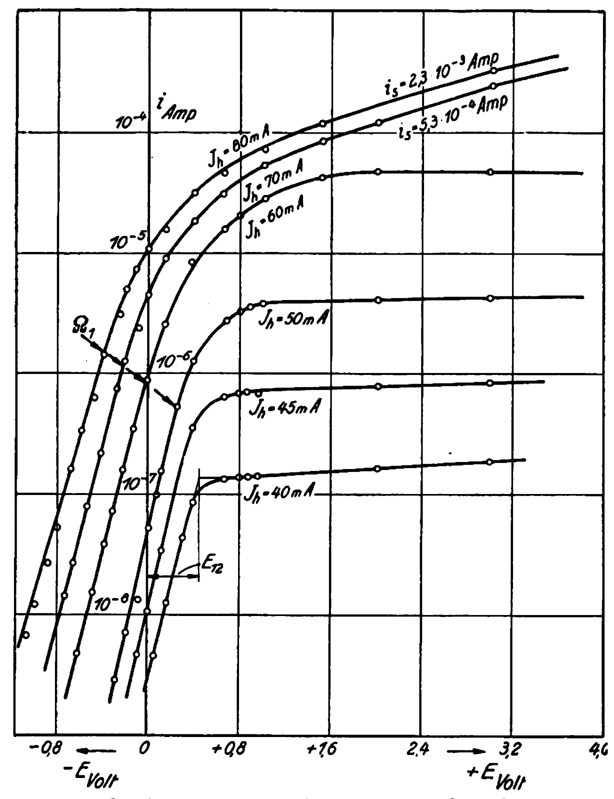


Fig. 38. Emissionskennlinien einer Oxydkathode (nach H. ROTHE).

[1]) Es soll im folgenden, soweit nicht besonders bemerkt ist, immer nur von Elektronen die Rede sein, wobei die angestellten Betrachtungen allerdings sinngemäß auch für alle anderen geladenen Teilchenarten gelten.

von beiden unabhängigen Variablen: Temperatur und Spannung abhängt. In Fig. 38 sind Emissionskennlinien, die von H. ROTHE[1]) an einer Oxydkathode (zylindrische Anordnung) gemessen wurden, wiedergegeben. Bei den Kurven mittlerer Temperatur (Heizstrom $I_h = 50$ und 60 mA) lassen sich deutlich diese drei Bereiche unterscheiden, während bei den höheren Temperaturen ($I_h = 70$ und 80 mA) in dem dargestellten Spannungsbereich die Sättigung noch nicht erreicht ist. Wir sehen aber daß trotz des beträchtlichen Unterschiedes in den Sättigungsströmen die Kurven in dem Raumladungsgebiet fast zusammenfallen; die parallele Verschiebung beruht, wie wir noch sehen werden, auf der verschiedenen Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen. Bei den niedrigeren Temperaturen andererseits ($I_h = 40$ und 45 mA) ist der Sättigungsstrom so gering, daß überhaupt keine Raumladung auftritt und Gebiet I mit dem bereits in Kap. 7, § 2 gekennzeichneten Knick direkt in Gebiet III übergeht, wobei die Verschiebung dieses Knickpunktes aus der Nullachse des Koordinatensystems der Größe der Voltaspannung entspricht (über die Aufnahme dieser Kurven soll erst im experimentellen Teil dieses Kapitels gesprochen werden).

§ 2. Anlaufstrom und Austrittsgeschwindigkeit.

a) Ebene Anordnung. In Kap. 4, § 3 war unter der Annahme MAXWELLscher Geschwindigkeitsverteilung, die sich später durch den Beweis des idealen Gasverhaltens des Elektronendampfes als gerechtfertigt herausstellte, der Zusammenhang zwischen Sättigungsstrom und Elektronenkonzentration abgeleitet worden. Wir erhielten dabei durch Integration über alle Geschwindigkeiten die Emissionsgleichung:

$$i_s = \mathsf{A}\, T^2\, e^{-\frac{\mu_1^{(g)} - \mu - \mathsf{F}(\varphi - \Phi)}{R\,T}} \ \mathrm{Amp/cm^2}, \tag{102}$$

wobei φ dem Potential in der Grenzfläche (10^{-4} cm von der Kathode entfernt) entsprach. Im Elektronendampf bietet sich nun die Möglichkeit, auf experimentellem Wege die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle eines idealen Gases nachzuprüfen. Denn stehen sich Glühkathodenfläche und Auffangelektrode als ebene Platten einander gegenüber, so müssen die Elektronen zufolge ihrer kinetischen Bewegungsenergie imstande sein, eine zwischen diesen Elektroden liegende verzögernde Spannung E zu überwinden, welche durch die Beziehung

$$e\,E \leqq \tfrac{1}{2}\, m\, u^2 \tag{103}$$

[1]) H. ROTHE, ZS. f. techn. Phys. 6, 634. 1925.



gegeben ist (e Elementarladung, m Masse und u zur Glühoberfläche normale Geschwindigkeitskomponente der Elektronen). Durch Anlegen einer Gegenspannung E muß also der Emissionsstrom auf einen der Verteilung der Geschwindigkeiten entsprechenden Betrag absinken, der mit i bezeichnet werden soll. Unter der Voraussetzung, daß zwischen den Elektroden kein Potentialminimum auftritt, und daß durch das Anlegen des äußeren Feldes und das teilweise Fortführen der Elektronen weder die Menge noch die Geschwindigkeitsverteilung der aus der Glühoberfläche austretenden Elektronen gegenüber dem statischen Zustand geändert wird (Fehlen der Sekundärstrahlung und echten Reflexion an beiden Elektroden, s. Kap. 4, § 5), kann nun die Größe von i leicht errechnet werden. Denn es müssen die Elektronen auf ihrem Wege zur Gegenelektrode dann außer der Potentialdifferenz $(\varphi - \Phi)$ der Doppelschicht noch die Gegenspannung E überwinden, und wir können für (102) schreiben

$$i = i_s e^{-\frac{F \cdot E}{R T}}$$

Führen wir in diese Gleichung noch

$$E_0 = \frac{R\,T}{F} = 8{,}61 \cdot 10^{-5} \cdot T \text{ Volt} \tag{104}$$

ein, wobei wir E_0 als mittlere Voltgeschwindigkeit der Elektronen bezeichnen, so erhalten wir die Gleichung

$$i = i_s\, e^{-\frac{E}{E_0}} \text{ Amp/cm}^2 \tag{105}$$

die schon auf etwas anderem Wege von O. W. RICHARDSON und F. BRAUN[1]) abgeleitet und auch experimentell nachgeprüft wurde. Wir sehen also, daß bei ebener Anordnung der Strom mit größer werdender Gegenspannung exponentiell abnimmt und zwar jedesmal auf den e-ten Wert sinkt, wenn diese um E_0 vergrößert wird. Bei logarithmischer Stromdarstellung muß daher die Anlaufstromkennlinie eine Gerade sein, was wir durch Fig. 38 bereits bestätigt sahen.

Genau wie die Emissionsgleichung (102) gilt jedoch auch Gleichung (105) nur für ebene Elektrodenanordnung, da bei den Betrachtungen allein die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche berücksichtigt wurde. Die Emissionsgleichung konnte nur deshalb auch für Sättigungsstrommessungen beliebiger Elektrodenformen benutzt werden, weil sich die dabei in Frage kommenden Vorgänge in unmittelbarer Nähe der Glühoberfläche abspielen, so daß deren Krümmung noch ohne Einfluß ist. Anders bei unseren letzten Betrachtungen, die sich ja über den ganzen Dampfraum bis zur Gegenelektrode hin erstrecken, so daß bei gekrümmten Elektroden auch die beim Austritt

[1]) O. W. RICHARDSON und F. BRAUN, Phil. Mag. **16**, 353. 1908.

zur Oberfläche parallelen Geschwindigkeitskomponenten mit zur Überwindung des Gegenfeldes beitragen und die einfachen Überlegungen, die zur Gleichung (105) führten, ihre Gültigkeit verlieren.

b) Zylindrische Anordnung. Von W. SCHOTTKY[1]) wurde die Berechnung des Anlaufstromes für zylindrische Elektrodenanordnung mit dünnen Glühdrähten durchgeführt, ebenfalls unter der Voraussetzung, daß kein Potentialminimum zwischen Glühdraht und Zylinder auftritt. Es sei r der Radius des Glühdrahtes, R der des Zylinders. Mit u, v und w bezeichnen wir die Geschwindigkeitskomponenten eines Elektrons beim Austritt aus dem Glühdraht und zwar bedeutet u die Geschwindigkeitskomponente in radialer, v die in tangentialer und w die in axialer Richtung. In entsprechender Weise seien die Geschwindigkeitskomponenten der auf den Zylinder auftreffenden Elektronen mit U, V und W bezeichnet.

Werden Draht und Zylinder unendlich lang und von konstantem Potential angenommen, so kommt für unsere Energiebetrachtungen auch in dieser Anordnung die axiale Geschwindigkeit w bzw. W der Elektronen nicht in Betracht. Bezeichnen wir wieder mit i den Strom, der die Gegenspannung E überwinden kann, so können wir ähnlich wie in Kap. 4, § 3 schreiben

$$i = e \cdot \int u\, f(u, v)\, du\, dv$$

wobei das Integral über alle Elektronen mit den entsprechenden Geschwindigkeiten u, v zu erstrecken ist, welche die Gegenspannung E überwinden können. Die Grenzgeschwindigkeiten u und v sind jedoch nicht so einfach wie bei ebener Anordnung (Gleichung 103) anzugeben, da von vornherein nicht zu übersehen ist, mit welchem Energiebetrag die tangentiale Geschwindigkeit v mitwirkt. Mit Hilfe des Energiesatzes kann jedoch abgeleitet werden

$$\tfrac{1}{2} m \left[(u^2 - U^2) + (v^2 - V^2)\right] = e \cdot E \tag{106}$$

Fernerhin gilt nach dem Flächensatz, daß für jedes einzelne Elektron das Produkt $r \cdot v = \text{const.}$ ist, wobei r den Radius-Vektor des jeweils betrachteten Raumpunktes darstellt. Es gilt daher auch

$$R \cdot V = r \cdot v \tag{107}$$

so daß wir durch Kombination von (106) und (107) die Bedingung

$$U^2 = u^2 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) v^2 - \frac{2e}{m} E \tag{108}$$

[1]) W. SCHOTTKY, Ann. d. Phys. 44, 1011. 1914.

erhalten. Da für alle Elektronen, die den Anodenzylinder erreichen, die Beziehung $U \geqq 0$ gelten muß, und da fernerhin nur die Elektronen von der Glühoberfläche emittiert werden, die ein $u \geqq 0$ besitzen, so erhalten wir beim Fehlen eines Potentialminimums aus (108) die Bedingung

$$u \geqq \begin{cases} \sqrt{\frac{2e}{m} E - \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) v^2} \\ 0 \end{cases} \tag{109}$$

welche uns die Integrationsgrenzen festlegt und der Beziehung (103) der ebenen Anordnung entspricht. Die Tangentialgeschwindigkeit v kann dabei sämtliche Werte zwischen $-\infty$ und $+\infty$ annehmen.

Führen wir jetzt die Annahme der MAXWELLschen Geschwindigkeitsverteilung ein, so wird

$$i = C \int_{-\infty}^{+\infty} dv \int_{0;\ \sqrt{\frac{2e}{m} E - \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) v^2}}^{\infty} u\, e^{-\frac{u^2 + v^2}{\alpha^2}}\, du,$$

wobei C eine Konstante und $\alpha = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ ist. Wird dieser Ausdruck integriert und gleichzeitig durch Einsetzen von $E = 0$ der Wert der Integrationskonstanten bestimmt, so ergibt sich

$$i = i_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ e^{-\frac{E}{E_0}} \int_0^{\sqrt{\vartheta \frac{E}{E_0}}} e^{-\frac{r^2}{R^2} \frac{E}{E_0}} d\left(\sqrt{\frac{E}{E_0}}\right) + \int_{\sqrt{\vartheta \frac{E}{E_0}}}^{\infty} e^{-\frac{E}{E_0}} d\left(\sqrt{\frac{E}{E_0}}\right) \right\}. \tag{110}$$

wobei i_s der Sättigungsstrom, der sich beim Fehlen einer Raumladung für $E = 0$ einstellt, und $\vartheta = \frac{R^2}{R^2 - r^2}$ ist.

Für eine ebene Anordnung wird $r = R$ und $\vartheta = \infty$ so daß sich (110) vereinfacht zu

$$i = i_s e^{-\frac{E}{E_0}},$$

welcher Wert mit dem früheren (Gleichung 105) übereinstimmt. Für zylindrische Anordnung läßt sich (110) bei genügend dünnen Glühdrähten noch vereinfachen, denn für $\frac{r}{R} < \frac{1}{50}$ [1]) können wir $\frac{r}{R} \approx 0$ und $\vartheta \approx 1$ setzen, so daß wir mit einem Fehler von $\sim 1/2\,\%$

[1]) Diese Bedingung war bei den Versuchen verwirklicht.

$$i = i_s \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ e^{-\frac{E}{E_0}} \sqrt{\frac{E}{E_0}} + \int\limits_{\sqrt{\frac{E}{E_0}}}^{\infty} e^{-\frac{E}{E_0}} d\left(\sqrt{\frac{E}{E_0}}\right) \right\} \tag{111}$$

erhalten. Sobald $E < 3E_0$ wird, kann der Strom schon mit großer Annäherung allein durch das erste Glied von (111) wiedergegeben werden, so daß

$$i = i_s \frac{2}{\pi} e^{-\frac{E}{E_0}} \sqrt{\frac{E}{E_0}}. \tag{112}$$

Zur vollständigen Auswertung der Versuche wurden von W. SCHOTTKY die Werte von $\log \frac{i_s}{i}$ für jeweils um 1 fortschreitende Verhältnisse $\frac{E}{E_0}$ durch Reihenentwicklung von (111) errechnet; sie sind in Tabelle 20 zusammengestellt und außerdem in Fig. 39 graphisch dargestellt. Zum Vergleich ist in Fig. 39 außerdem die Kennlinie für ebene Anordnung gestrichelt eingetragen. Wir sehen also, daß auch bei zylindrischer Anordnung der exponentielle Teil der Gleichung (111) überwiegt, denn die graphische Darstellung ergibt bei größeren $\frac{E}{E_0}$-Werten eine Gerade, die mit der für ebene Anordnung parallel läuft.

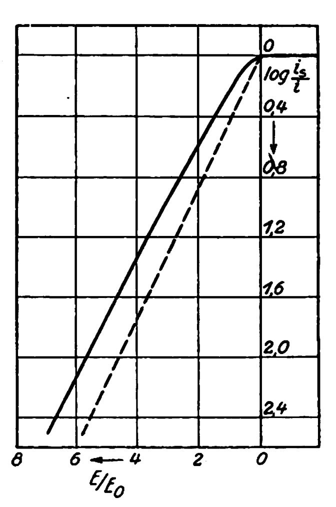


Fig. 39. Theoretische Anlaufstromkennlinien bei zylindrischer Anordnung (gestrichelte Kurve für ebene Anordnung). (Nach W. SCHOTTKY.)

Bei Auswertung von Untersuchungsergebnissen zeigt nun bereits die Geradlinigkeit der Kennlinie bei graphischer Darstellung mit logarithmischem Strommaßstab, ob die MAXWELLsche Verteilung der Geschwindigkeiten vorhanden ist. Zur vollständigen Bestätigung der Theorie muß aber auch noch der aus den Messungen bestimmte Wert von E_0 mit dem theoretischen Wert (Gleichung 104) übereinstimmen. Diese Bestimmung erfolgt am besten, indem zu den verschiedenen in Tabelle 20 enthaltenen Werten von $\log \frac{i_s}{i}$ (i_s reduzierter Sättigungsstrom, s. Kap. 4, § 7) die Gegenspannungen aus der graphischen Darstellung der experimentellen Ergebnisse entnommen werden. Die Dif-

ferenz zwischen zwei zu benachbarten[1]) $\log \frac{i_s}{i}$-Werten gehörigen E-Werten ist dann gleich E_0. Ist E_0 über einen größeren Teil der Kurve konstant und gleich dem theoretischen Wert, so ist der theoretische Kurvenverlauf und damit auch die MAXWELLsche Geschwindigkeitsverteilung bestätigt. Außerdem wird noch die Voltaspannung bei dieser Auswertung mit errechnet, und zwar aus der Differenz zwischen der Spannung, bei der die verschiedenen Stromverhältnisse $\log \frac{i_s}{i}$ gemessen wurden und der Spannung, die aus den dazugehörigen Werten $\frac{E}{E^0}$ und der Größe von E_0 errechnet werden.

Tabelle 20.

E/E_0	$\log i_s/i$	E/E_0	$\log i_s/i$
1	0,240	6	2,135
2	0,585	7	2,541
3	0,957	8	2,950
4	1,339	9	3,359
5	1,734	10	3,774

Die bisherigen Rechnungen über den Anlaufstrom sind jedoch unter der Voraussetzung abgeleitet worden, daß zwischen den Elektroden kein Potentialminimum vorhanden ist. Ein solches tritt aber sicher für kleine Werte von E auf; denn wenn Draht und Zylinder gleiches Potential haben, müssen infolge der negativen Ladung der übergehenden Elektronen alle dazwischen liegenden Punkte des Feldes notwendig ein etwas kleineres Potential aufweisen, als die Elektroden. Die Folge davon wird sein, daß nicht mehr der Potentialunterschied zwischen Draht und Zylinder, sondern der Potentialunterschied zwischen Draht und jenem Potentialminimum die übergehende Elektronenmenge bestimmt. Der beobachtete Strom muß kleiner sein als der Gleichung (105) bzw. (111) entspricht. Wir müssen daher, um besonders bei stärkeren Strömen nicht zu Fehlschlüssen zu gelangen, eine Grenze zu berechnen versuchen, oberhalb welcher die Gültigkeit der Anlaufstrom-

[1]) D. h. zu zwei solchen Werten von $\log \frac{i_s}{i}$ gehörig, die in der theoretischen Kurve der Änderung von $\frac{E}{E_0}$ um 1 entsprechen.

gesetze auf jeden Fall sichergestellt ist. Von W. SCHOTTKY[1]) wurden mit Hilfe der POISSONschen Gleichung zwei Grenzwerte errechnet und zwar die (Gegen-)Spannung Ω_1, unterhalb der sicher ein Potentialminimum auftritt, und die Spannung Ω_2, oberhalb der sicher kein Potentialminimum mehr auftritt. Das untere Grenzpotential Ω_1 ist durch die Gleichung

$$\Omega_1 = \frac{29400\,\mathrm{i}}{\sqrt{\frac{\pi}{4}\,\mathrm{E}_0}}\left(\mathrm{R}\ln\frac{\mathrm{R}}{\mathrm{r}} - \mathrm{R}\right) \tag{113}$$

gegeben und wird für die betreffenden Temperaturen und Elektrodenanordnung am besten auf graphischem Wege durch den Schnittpunkt der aufgenommenen Anlaufstromkennlinie mit der Kurve $\Omega_1 = f(i)$ nach Gleichung (113) ermittelt. Weniger einfach ist die Berechnung des oberen Grenzpotentiales Ω_2. Es stellt sich jedoch heraus, daß bei den gebräuchlichen Dimensionen Ω_2 um 0,4—0,7 Volt größer als Ω_1 ist, so daß zur Auswertung die Kurven von der Spannung $\Omega_1 + 0{,}2$ Volt an verwendet werden können. Die ungefähre Größenordnung der Grenzpotentiale ist bei $i_s = 10^{-9}-10^{-8}$ Amp/cm² kleiner als $\frac{1}{20}$ Volt, steigt aber bei $i_s = 10^{-5}$ Amp/cm² schon auf $\Omega_1 \sim \frac{1}{2}$ Volt und $\Omega_2 \sim 1$ Volt; also auf eine Größe, die unbedingt beachtet werden muß, um nicht zu völlig falschen Schlußfolgerungen über die Geschwindigkeitsverteilung zu gelangen. Aus Fig. 38, in der die Werte von Ω_1 angedeutet sind, ist der Einfluß des Minimumpotentials auf den Kurvenverlauf und die Größe von Ω_1 bei verschiedenen Sättigungsströmen deutlich zu erkennen.

Auf etwas anderem Wege versucht C. DAVISSON[2]) die Grenze festzulegen, von welcher an Gleichung (111) gültig ist, indem er die Energiegleichung (108) nicht nur auf den Abstand R des Anodenzylinders, sondern auch für jeden Zwischenpunkt anwendet und so eine Grenzbedingung für den gesamten Potentialverlauf zwischen den Elektroden aufstellt. Da mit größer werdendem Abstand von der Kathode die Energie der tangentiellen Geschwindigkeitskomponente in wachsendem Maße mit zur Überwindung der Gegenspannung beiträgt, so genügt nämlich das Fehlen eines Potentialsminimums zwischen den Elektroden allein noch nicht als Voraussetzung der Gültigkeit von (111). Es darf vielmehr das Potential an keiner Stelle geringer sein, als durch diese von DAVISSON aufgestellte schärfere Grenzbedingung angegeben wird. Allerdings ist diese Rechnung vorläufig noch nicht so weit durchgebildet,

[1]) W. SCHOTTKY, Verh. d. D. phys. Ges. **16**, 490, 1914 und Ann. d. Phys. **44**, 1011. 1914.

[2]) C. DAVISSON, Phys. Rev. **25**, 808. 1925.

daß sie direkte Angaben von Grenzpotentialen bzw. Grenzströmen gestattet.

c) Experimentelle Untersuchungen der Geschwindigkeitsverteilung. Um diese Theorien nachzuprüfen, wurde eine große Zahl von Untersuchungen ausgeführt, von denen jedoch hauptsächlich die neueren Datums besprochen werden sollen. Die Hauptschwierigkeit liegt bei diesen Versuchen in der Herstellung einer Äquipotentialkathode denn, um die Spannung E genau angeben zu können, darf kein Spannungsabfall längs des Glühdrahtes auftreten. Die allermeisten Versuche wurden mit zylinderischer Elektrodenanordnung ausgeführt wobei die geforderte Gleichheit des Potentiales längs des Glühdrahtes nach den Angaben v. BAEYERS[1]) mit Hilfe eines mechanischen oder elektrischen Unterbrechers erreicht wurde, so daß die Heizung des Glühdrahtes durch einen zerhackten Gleichstrom erfolgte und der Emissionsstrom während der Unterbrechung des Heizstromes gemessen wurde. Gleichzeitig wird dadurch auch der störende Einfluß des magnetischen Feldes des Heizstromes ausgeschaltet. Fig. 40 zeigt ein oft verwendetes Schaltschema, bei dem das Öffnen und Schließen des Heiz- bzw. Anodenkreises durch den rotierenden Kontakthebel erfolgt. In manchen Fällen wird es genügen, nur den Heizkreis zu unterbrechen dafür aber den Spannungsabfall im Widerstand R_h so gerichtet und so groß zu wählen, daß eine Elektronenemission während der Heizperioden verhindert wird. In anderen Fällen wird die Unterbrechung sowohl des Heiz- wie Anodenkreises vorteilhafter sein, wobei auch noch, wie es im Schaltschema angedeutet ist, z. B. bei ungenügender Isolation des Unterbrechers eine negative Hilfsspannung E_1 in den Anodenkreis gelegt werden kann, so daß ein Anodenstrom nur möglich ist, solange E_1 durch den Kontakthebel kurzgeschlossen wird[2]). Die Unterbrecherfrequenz beträgt dabei vorteilhaft einige hundert Perioden/Sekunde, wobei der Heizdraht vollkommen gleichmäßig glüht. Von verschiedenen Autoren wurde der Heizdraht zur genauen Kontrolle der Temperatur noch in eine WHEATSTONEsche Brückenanordnung gelegt, ähnlich wie bei der Schaltung Fig. 16 oder 17.

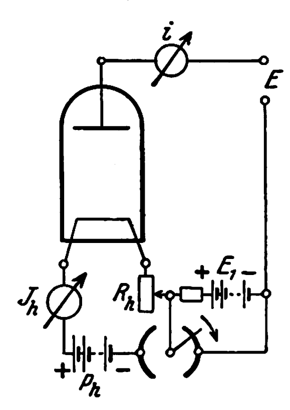


Fig. 40. Schaltung zur Aufnahme der Anlaufstromkennlinien.

[1]) v. BAEYER, Phys. ZS. 10, 168. 1909.

[2]) Der hochohmige Widerstand, der zum Schutze der Batterie eingeschaltet wird, muß dabei induktions- und vor allem nachwirkungsfrei sein.

Für reine Glühoberflächen wurde die Geschwindigkeitsverteilung von O. W. Richardson und F. C. Brown[1]), F. C. Brown[2]), O. W. Richardson[3]), W. Schottky[4]), Sih-Ling-Ting[5]), J. H. Jones[6]), H. H. Potter[7]), J. F. Congdon[8]) und L. H. Germer[9]) untersucht. Von allen Verfassern konnte dabei die Maxwellsche Verteilung bestätigt werden, jedoch weicht der Wert von E_0, der aus den Versuchen bestimmt wurde, in

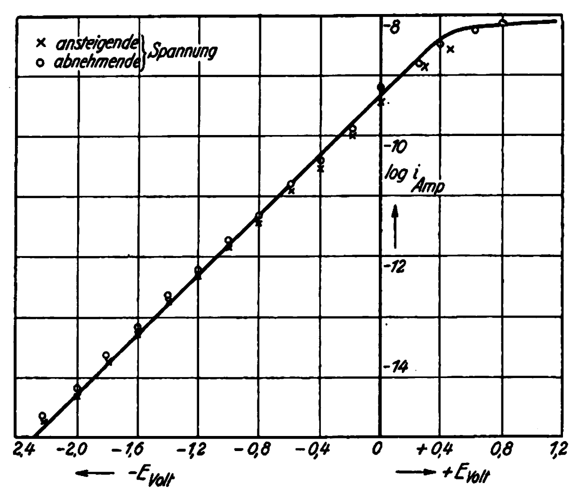


Fig. 41. Anlaufstromkennlinie für Wolfram bei $T = 1830\,^\circ K$; theoretischer Kurvenverlauf ausgezogen (nach L. H. Germer).

vielen Fällen nicht unerheblich von der theoretischen Größe ab. Erst durch die wohl am besten durchgeführte Untersuchung von Wolframkathoden durch Germer ist es sichergestellt worden, daß bei sauberen Verhältnissen auch E_0 mit dem theoretischen Wert übereinstimmt. Germer verwendete keinen mechanischen, sondern einen elektrischen Unterbrecher, indem er von einem 500 periodischen Wechselstrom durch eine Kombination von Ventilröhren, die bedeutend bessere Konstanz des Heizstromes ergeben, nur eine Halbwelle zur Heizung ausnützt, während in der Zeit der anderen Halbwelle der Heizstrom abgesperrt

[1]) O. W. Richardson und F. C. Brown, Phil. Mag. **16**, 353. 1908.
[2]) F. C. Brown, Phil. Mag. **17**, 355. 1909.
[3]) O. W. Richardson, Phil. Mag. **17**, 813. 1909.
[4]) W. Schottky, Ann. d. Phys. **44**, 1011. 1914.
[5]) Sih-Ling-Ting, Proc. Roy. Soc. London **98**, 374. 1920.
[6]) J. H. Jones, Proc. Roy. Soc. London **102**, 734. 1922.
[7]) H. H. Potter, Phil. Mag. **46**, 768. 1923.
[8]) J. F. Congdon, Phil. Mag. **47**, 458. 1924.
[9]) L. H. Germer, Phys. Rev. **25**, 795. 1925.

ist und der Emissionsstrom gemessen wird. Er berücksichtigte bei den Messungen zwei Fehlerquellen: die Photoelektronen, die das Licht der Glühkathode am Anodenzylinder auslöst, und die sich dem Glühelektronenstrom überlagern, wurden durch die einer zweiten, ähnlich gebauten Kompensationsröhre unschädlich gemacht. Außerdem wurde eine Reflexion der am Anfangzylinder zum größten Teile mit geringer Geschwindigkeit ankommenden Elektronen vermieden, indem das verzögernde Feld zwischen Glühdraht und einem feinmaschigen Gitter lag. Durch das Gitter können dann nur die Elektronen der entsprechenden Geschwindigkeiten hindurchtreten und in das dahinter liegende beschleunigte Feld ($\sim$ 10 Volt) gelangen, das sie zum eigentlichen Auffangzylinder führt. Mit Hilfe eines Galvanometers und eines hochempfindlichen Elektrometers konnte GERMER bei seinen Versuchen einen Strombereich zwischen 10^{-3} — 10^{-15} Amp. untersuchen. (Der kompensierte Photostrom betrug bei den höchsten Glühdrahttemperaturen ca. 10^{-12} Amp.!) In Fig. 41 sind die Messungen für eine Temperatur des Wolframdrahtes von 1830^0 K bei abnehmender und ansteigender Spannung wiedergegeben. Die ausgezogene Kurve, die mit den Meßpunkten befriedigend übereinstimmt, stellt den theoretischen Verlauf uach Gleichung (111) dar. Bei der Aufnahme einer größeren Zahl solcher Kurven für verschiedene Temperaturen ergab sich mit ca. 5 % Abweichung Übereinstimmung zwischen theoretischem und gemessenem Werte von E_0.

Eine bei weitem nicht so gute Übereinstimmung haben bisher die Messungen an Glühkathoden mit Oberflächenschichten und in Gasen ergeben. Untersuchungen von Oxydkathoden wurden durch L. R. KOLLER[1]) und H. ROTHE[2]) ausgeführt. Beide Autoren stellten eine um ca. 50 % zu große mittlere Geschwindigkeit der Elektronen fest (s. Fig. 38). Der Einfluß von Gasen auf die Geschwindigkeitsverteilung (besonders Wasserstoff) wurde von H. H. POTTER[3]), J. F. CONGDON[4]) und C. del ROSARIO[5]) untersucht. Wasserstoff scheint dabei schon bei geringen Drucken die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen zu erhöhen, während bei Argon erst von Drucken über 3 mm an ein solcher Einfluß vorhanden ist. CONGDON versucht diese Abweichung durch lokale Oberflächenfelder zu erklären, was aber wohl nach den im Kap. 8 gebrachten Anschauungen über die Dipoltheorie kaum zu-

---

1) L. R. KOLLER, Phys. Rev. 25, 671. 1925.
2) H. ROTHE, ZS. f. Phys. 37, 414. 1926.
3) H. H. POTTER, Phil. Mag. 46, 768. 1923.
4) J. F. CONGDON, Phil. Mag. 47, 458, 1924.
5) C. del ROSARIO, Phys. Rev. 28, 769. 1926.

treffen dürfte. Bei den Gasen scheint diese vielmehr darauf zu beruhen, daß infolge der Zusammenstöße von Elektronen mit Gasmolekülen, die Verteilung der kinetischen Energie auf die radiale (u), tangentiale (v), bzw. achsiale (w) Geschwindigkeitskomponente geändert wird, so daß die bei Ableitung von Gleichung (111) eingeführte Voraussetzung, vor allem die Grenzbedingung (109) an Gültigkeit verliert. Dagegen sind die bei den Oxydkathoden beobachteten Abweichungen möglicherweise auf experimentelle Ursachen zurückzuführen, so daß Untersuchungen, die entsprechend den GERMERschen Versuchen durchgeführt werden, wahrscheinlich Übereinstimmung mit der Theorie auch bei solchen Kathoden ergeben werden. Vor allem bei kürzeren Glühdrähten, wo die Elektronen praktisch nur von der mittelsten Stelle des Drahtes emittiert werden, sind die zylindrischen Betrachtungen nicht mehr gültig, sondern es liegen die Verhältnisse der kugelsymmetrischen Anordnung vor. In diesen Fällen stört, wie W. SCHOTTKY[1]) ausgeführt hat, die Unsymmetrie der Felder, die an den Enden des Anodenzylinders auftreten, außerordentlich stark. Besonders, da bei zylindrischer Anordnung die Elektronen, welche die Gegenspannung nicht überwinden können, erst nach langem Umherkreisen im Dampfraum wieder durch Zufall auf den dünnen Heizdraht auftreffen. Infolge der achsialen Geschwindigkeit können sie dabei durch den ganzen Anodenzylinder hindurchwandern und in den Bereich der unsymmetrischen Endfelder gelangen, wo die beim Gaseinfluß geschilderte Umsetzung von tangentieller bzw. achsialer in radiale Energie erfolgen kann. Daher müssen bei allen solchen Versuchen möglichst lange und in drei Teile zerlegte Anodenzylinder benutzt werden, wobei nur der Strom zum mittelsten, möglichst kurzen Teil der Auswertung zugrunde gelegt werden darf.

Neben dieser summarischen Gegenfeldmethode, mit der also immer die Summe aller Elektronen, deren Geschwindigkeit einen gewissen Wert übersteigt, gemessen wird, gibt es noch differentielle Methoden, welche die direkte Bestimmung der in einem gewissen Geschwindigkeitsbereich vorhandenen Elektronenzahl gestatten. M. RÖSSIGER[2]) verwendet zu dieser spektralen Zerlegung die magnetische Analyse, ähnlich wie sie bei der $\frac{m}{e}$-Bestimmung der Ionen (Kap. 5, § 4) benutzt wurde. Parallel zum Glühdraht verläuft ein homogenes Magnetfeld, das die Elektronen ihrer Anfangsgeschwindigkeit entsprechend auf verschiedenen

[1]) W. SCHOTTKY, Wiss. Veröff. des Siem. Konz. I, 110. 1921.

[2]) M. RÖSSIGER, ZS. f. Phys. 19, 167. 1923; s. a. W. HULL, Phys. Rev. 18, 31, 1921.

Bahnen ablenkt. Zwei vor der Anode liegende und mit Schlitzen versehene Zylinder, die gegeneinander verdrehbar sind, lassen je nach ihrer Stellung nur bestimmte Geschwindigkeitsgruppen zu dieser gelangen. RÖSSIGER konnte auf diese Art bei Oxydkathoden MAXWELLsche Geschwindigkeitsverteilung feststellen, da er aber die Glühtemperatur des Glühdrahtes nicht mitbestimmte, fehlt der Vergleich der mittleren Geschwindigkeit mit dem theoretischen Wert.

Schließlich wurde noch von O. W. RICHARDSON[1]) eine Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskomponente parallel zur Glühoberfläche bei ebener Anordnung entwickelt. Einer feststehenden Metallplatte, in welche die glühende Platinfolie eingelassen ist, steht in geringem Abstand eine gleiche aber parallel verschiebbare Platte gegenüber, in der ein schmaler Schlitz ausgespart ist. Die Elektronen, die von dem Glühblech emittiert werden, fliegen wegen ihrer zu dieser parallelen Geschwindigkeitskomponente nicht normal, sondern unter verschiedenen Winkeln zur Auffangelektrode, so daß je nach der Lage des Anodenschlitzes nur Elektronen einer gewissen seitlichen Geschwindigkeitsgruppe durch diesen hindurch zu dem dahinter liegenden Elektrometerauffänger gelangen können. Wird der Schlitz an der Glühfolie vorbeigeschoben, so läßt sich auf diese Art die Geschwindigkeitsverteilung der zur Glühfläche parallelen Komponente feststellen. Es bestätigt sich auch für diese das MAXWELLsche Gesetz, ohne daß aber von RICHARDSON ein Vergleich der mittleren Geschwindigkeiten mit der Theorie vorgenommen wurde.

§ 3. Das Raumladungsgebiet.

An das soeben besprochene Gebiet I, in dem der Strom also durch die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen gegeben ist, schließt sich das Raumladungsgebiet II an. Es ist bereits gesagt worden, daß in diesem Gebiet der Strom in erster Annäherung unabhängig von der Temperatur der Kathode und nur durch die angelegte Spannung gegeben ist. Denn während bei großen äußeren Feldstärken, durch welche die Elektronen schnell genug fortgeführt werden, der Potentialverlauf zwischen den Elektroden nur durch das Zusammenwirken von Atom- und Bildkraftfeldern und äußerer Spannung entsteht (s. Fig. 46), bewirken bei geringerer äußerer Spannung die Ladungen der Elektronen ein weiteres „Durchhängen“ des Potentials, entsprechend der POISSONschen Gleichung. Dabei rückt das Potentialminimum, das bei Sättigungsstrommessungen in unmittelbarer Nähe der Glühoberfläche liegt, in

[1]) O. W. RICHARDSON, Phil. Mag. 16, 890. 1908 und 18, 681. 1909.



den Raum zwischen Kathode und Anode hinaus und wird beträchtlich vertieft.

a) Ebene Anordnung. Die ersten Berechnungen der Gesetze, die im Raumladungsgebiet zwischen Strom und Spannung bestehen, wurden für positive Ionen von C. D. CHILD[1]) und in Anwendung auf Elektronen von J. LANGMUIR[2]) unter Vernachlässigung der Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen ausgeführt. Bedeutet für eine ebene Anordnung E das Potential an einer Stelle x zwischen den Elektroden, u die Geschwindigkeit der Elektronen senkrecht zur Kathodenfläche an derselben Stelle, i die Stromdichte und $\varrho = \frac{i}{u}$ die Raumladungsdichte, so gilt zufolge der POISSONschen Gleichung[3])

$$\frac{d^2 E}{d x^2} = 4 \pi \varrho. \tag{114}$$

Durch Einführung der Beziehung $\frac{1}{2} m u^2 = E e$ entsteht aus (114)

$$\frac{d^2 E}{d x^2} = 2 \pi \sqrt{2} \sqrt{\frac{m}{e}} \frac{i}{\sqrt{E}}$$

woraus sich durch Integration ergibt

$$\left(\frac{d E}{d x}\right)^2 - \left(\frac{d E}{d x}\right)^2_{x=0} = 8 \pi i \sqrt{\frac{2 m E}{e}}$$

Da nun bei Nichtberücksichtigung der Anfangsgeschwindigkeit, solange der Strom durch die Raumladung begrenzt ist, die Potentialschwelle $\left(\frac{d E}{d x} = 0\right)$ immer unmittelbar an der Kathode liegt, wird

$$\left(\frac{d E}{d x}\right)_{x=0} = 0$$

und es gilt

$$\frac{d E}{d x} = \sqrt{8 \pi i} \sqrt[4]{\frac{2 m E}{e}},$$

woraus wir durch nochmalige Integration und Auflösung nach dem Strom erhalten

$$i = \frac{\sqrt{2}}{9 \pi} \sqrt{\frac{e}{m}} \frac{E^{\frac{3}{2}}}{x^2} \tag{115}$$

---

[1]) C. D. CHILD, Phys. Rev. 32, 492. 1911.

[2]) J. LANGMUIR, Phys. ZS. 15, 348. 1924.

[3]) Die rechte Seite erhält das positive Vorzeichen, weil unter ϱ der Absolutbetrag der (negativen) elektrostatisch gemessenen Raumladungsdichte verstanden wird.

oder bei Einsetzen der entsprechenden Zahlenwerte, wenn das Potential E in Volt und i in Ampere ausgedrückt wird

$$i = 2{,}33 \cdot 10^{-6} \frac{E^{\frac{3}{2}}}{x^2} \text{ Amp/cm}^2.$$

Wir sehen also, daß der Strom bei dieser Berechnung von den Eigenschaften der Kathode ganz unabhängig ist und für einen gegebenen Elektrodenabstand nach dem $\frac{3}{2}$-Gesetz mit der Spannung zunimmt.

Unter Berücksichtigung der Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen wurde das Raumladungsproblem einer ebenen Anordnung erstmalig von W. SCHOTTKY[1]) durchgerechnet. SCHOTTKY geht dabei von folgender Vorstellung aus. Infolge der elektrischen Ladung der Elektronen entsteht vor der Kathode eine Potentialschwelle, die das Potential E_m besitzt und um den Abstand x_m von der Kathodenoberfläche entfernt liegt. Daher können nur die Elektronen zur Anode gelangen, die imstande sind, mit ihrer Anfangsgeschwindigkeit das Gegenpotential dieser Schwelle zu überwinden. Nehmen wir jetzt an, daß alle von der Schwelle in den Außenraum tretenden Elektronen die Geschwindigkeit Null besitzen, so muß das Gesetz (115) gelten, wenn die von außen zwischen die Elektroden gelegte Spannung E um den Betrag der Potentialschwelle und der Abstand x um x_m korrigiert wird. Die Geschwindigkeit, welche die Elektronen in Wirklichkeit auch in der Potentialschwelle noch besitzen, und die eine weitere von der Temperatur abhängige Vergrößerung des Elektronenstromes ergibt, wird durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt. Die Größe der Potentialschwelle läßt sich dabei mit Hilfe des Anlaufstromgesetzes Gleichung (105) zu

$$E_m = -\frac{T}{11613} \ln \frac{i_s}{i} \text{ Volt}$$

errechnen (das Potential der Kathode sei gleich Null gesetzt), während der Abstand x_m nach SCHOTTKY

$$x_m = \frac{\sqrt{\frac{m}{e}}\sqrt{\frac{1}{i}}\left(2\frac{kT}{\pi m}\right)^{\frac{3}{4}}}{3 - \frac{i}{i_s\sqrt{1+\pi \ln \frac{i_s}{i}}}} \operatorname{arc\,tg} \sqrt{\frac{i_s}{i} - 1}$$

ist.

[1]) W. SCHOTTKY, Phys. ZS. 15, 526 und 624, 1914.

In ähnlicher Weise wurde später die Lösung des gleichen Problems von P. S. EPSTEIN[1]) und TH. C. FRY[2]) in Angriff genommen und durch J. LANGMUIR[3]) praktisch verwertbar durchgeführt. Letzterer erhält dabei an Stelle der Gleichung (115) die Beziehung

$$i = \frac{\sqrt{2}}{9\pi}\sqrt{\frac{e}{m}}\,\frac{(E - E_m)^{\frac{3}{2}}}{(x - x_m)^2}\left(1 + \frac{2{,}66}{\sqrt{\frac{E - E_m}{E_0}}}\right). \qquad (116)$$

dabei bedeutet E_0 die schon im vorigen Kapitel eingeführte mittlere Geschwindigkeit der Elektronen in der Potentialschwelle. Aus dieser Gleichung ist am besten zu ersehen, daß durch die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen der Raumladestrom in einem mit der Temperatur zunehmenden Masse gegenüber (115) vergrößert wird. Diese Vergrößerung ist vor allem bei kleinem Werte von E ganz beträchtlich, während bei höheren Spannungen Gleichung (115) und (116) fast übereinstimmende Werte ergeben. Zur leichteren Verwendung von (116) hat LANGMUIR in den zitierten Arbeiten Tabellen angegeben, aus denen die Größe von x_m entnommen werden kann.

b) Zylindrische Anordnung. Auf die gleiche Art läßt sich auch die Raumladungsformel für zylindrische Anordnung berechnen[4]). Wir wollen dies zuerst wiederum unter Vernachlässigung der Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen entsprechend den LANGMUIRschen Angaben[5]) durchführen. Für Zylinderkoordinaten lautet die POISSONsche Gleichung für jeden beliebigen Punkt des Dampfraumes, der dem Radius R entspricht,

$$\frac{1}{R}\,\frac{d}{dR}\left(R\,\frac{dE}{dR}\right) = 4\pi\varrho, \qquad (117)$$

außerdem gilt, wenn u die radiale Geschwindigkeit bedeutet, $i = 2\pi R\varrho u$ und $\frac{1}{2}\,mu^2 = eE$, da wegen der Vernachlässigung der Eigengeschwindigkeit tangentiale und achsiale Geschwindigkeitskomponenten nicht vorhanden sind. Durch Einsetzen dieser letzten Beziehung in (117) erhalten wir

$$R\,\frac{d^2E}{dR^2} + \frac{dE}{dR} = i\sqrt{\frac{2m}{eE}}$$

---

[1]) P. S. EPSTEIN, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 85. 1919.
[2]) TH. C. FRY, Phys. Rev. 17, 441. 1921.
[3]) J. LANGMUIR, Phys. Rev. 21, 419. 1923.
[4]) J. LANGMUIR, a. a. O. und W. SCHOTTKY, Phys. ZS. 15, 526. 1914.
[5]) J. LANGMUIR, ZS. f. Phys. 15, 348. 1914.

und daraus durch Reihenentwicklung

$$i = \frac{2\sqrt{2}}{9}\sqrt{\frac{e}{m}}\,\frac{E^{\frac{3}{2}}}{R\beta^2} \tag{118}$$

wobei β eine Funktion von $\frac{R}{r}$ ist (r Glühdrahtradius), deren Wert zwischen 0 und 1 liegt, und von $\frac{R}{r} \approx 17$ an praktisch gleich 1 wird. Da letzteres für die meisten vorkommenden Fälle erfüllt ist, so wird nach Einsetzen der Zahlenwerte für die konstanten Glieder im allgemeinen

$$i = 14{,}65 \cdot 10^{-6}\,\frac{E^{\frac{3}{2}}}{R}\ \text{Amp/cm}^2$$

Wir sehen also auch hier wieder das $\frac{3}{2}$-Gesetz bestätigt.

Der Einfluß der Anfangsgeschwindigkeit ist bei zylindrischer Anordnung bedeutend geringer als bei ebener (nach LANGMUIR beträgt er nur den vierten Teil) vor allem, da der Durchmesser des Glühdrahtes $\left(\text{wenigstens so lange } \frac{R}{r + x_m} > 17\right)$ nicht in die Rechnung eingeht und damit auch seine durch die Raumladung bewirkte, scheinbare Vergrößerung ohne Einfluß bleibt. Auch die Anfangsgeschwindigkeit in der Potentialschwelle ist nicht von allzu großem Einfluß auf das Resultat. Am wesentlichsten ist nach W. SCHOTTKY[1]) die Tiefe der Potentialschwelle, die das zugehörige Anodenpotential um den gleichen Betrag verkleinert. Damit wird bei gegebenem Potential der Raumladungsstrom etwas abhängig von der Größe des Sättigungsstromes und dessen Geschwindigkeitsverteilung, d. h. auch von der Temperatur des Glühfadens, wie durch die Kurven Fig. 38 bestätigt wird. Unter eingehender Berücksichtigung sämtlicher Faktoren errechnet J. LANGMUIR[2])

$$i = \frac{2\sqrt{2}}{9}\sqrt{\frac{e}{m}}\,\frac{\left[E - E_m + \frac{E_0}{4}\left(\log\frac{E}{\lambda E_0}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}}{\beta^2 \cdot R} \tag{119}$$

wobei β dieselbe Konstante ist und λ, dessen Wert zwischen 1 und 2 liegt, im allgemeinen gleich 1 gesetzt werden kann. Die Konstante β wurde von J. LANGMUIR und K. B. BLODGETT[3]) für verschiedene Ver-

[1]) W. SCHOTTKY, Phys. ZS. 15, 526 und 624. 1914.
[2]) J. LANGMUIR, Phys. Rev. 21, 419. 1923.
[3]) J. LANGMUIR und K. B. BLODGETT, Phys. Rev. 22, 347. 1923.

hältnisse $\frac{R}{r}$, die größer oder kleiner als 1 sein können, errechnet und tabellarisch zusammengestellt.

In ähnlicher Weise wurde noch die Raumladungsgleichung für kugelsymmetrische Anordnung von LANGMUIR und BLODGETT[1]) errechnet. Durch Reihenentwicklung der POISSONschen Gleichung erhalten sie

$$i = \frac{4\sqrt{2}}{9}\sqrt{\frac{e}{m}}\,\frac{E^{\frac{3}{2}}}{\alpha},$$

wobei α eine Funktion von $\frac{R}{r}$ ist (R Radius der Anode, r Radius der Kathode), deren Größe in Tabellen für verschiedene Verhältnisse zusammengestellt ist.

Nach J. LANGMUIR[2]) beschränkt sich aber die Gültigkeit des $\frac{3}{2}$-Gesetzes nicht nur auf die besprochenen Anordnungen, sondern ist auch für alle anderen beliebig gestaltete Elektrodenformen gültig, allerdings nur solange, als der Anfangsgradient und die Anfangsgeschwindigkeit an der Glühkathode = 0 gesetzt werden können.

c) Experimentelle Untersuchungen der Raumladung. Eine eingehende Untersuchung der Raumladung wurde von S. DUSHMAN[3]) vorgenommen, wobei sich für Spannungen zwischen 35 und 140 Volt gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung ergab. Ebenso konnte W. GERMERSHAUSEN[4]) auch bei Oxydkathoden in einer Anordnung, die der vollen theoretischen Nachprüfung allerdings

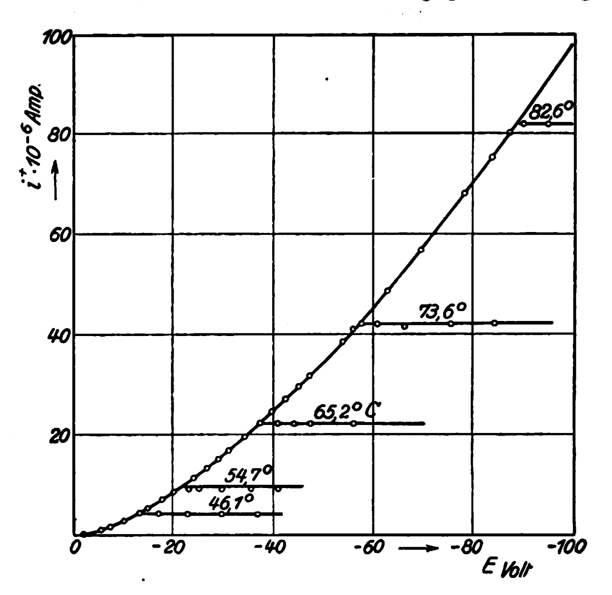


Fig. 42. Raumladungsstrom positiver Ionen von einem W-Draht in Rb-Dampf (nach KILLIAN). Die Röhrentemperatur ist in °C an jede Kurve angeschrieben.

[1]) J. LANGMUIR und K. B. BLODGETT, Phys. Rev. 24, 49. 1924.
[2]) J. LANGMUIR, Phys. ZS. 15, 348. 1914.
[3]) S. Dushman, Phys. ZS. 15, 681. 1914.
[4]) W. GERMERSHAUSEN, Ann. d. Phys. 51, 705 und 847. 1916.

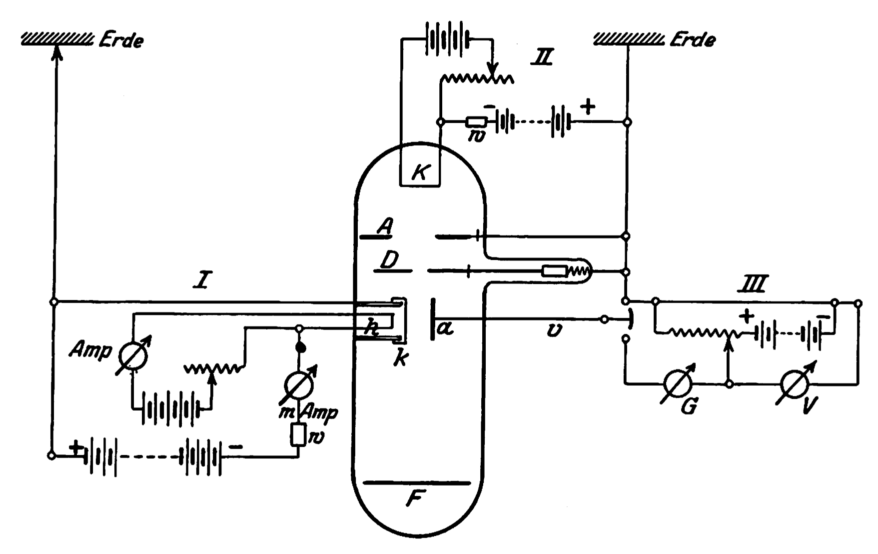


Fig. 43 Versuchsschaltung zur Bestimmung des Potentialverlaufs bei Raumladung (nach WEHNELT und BLEY).

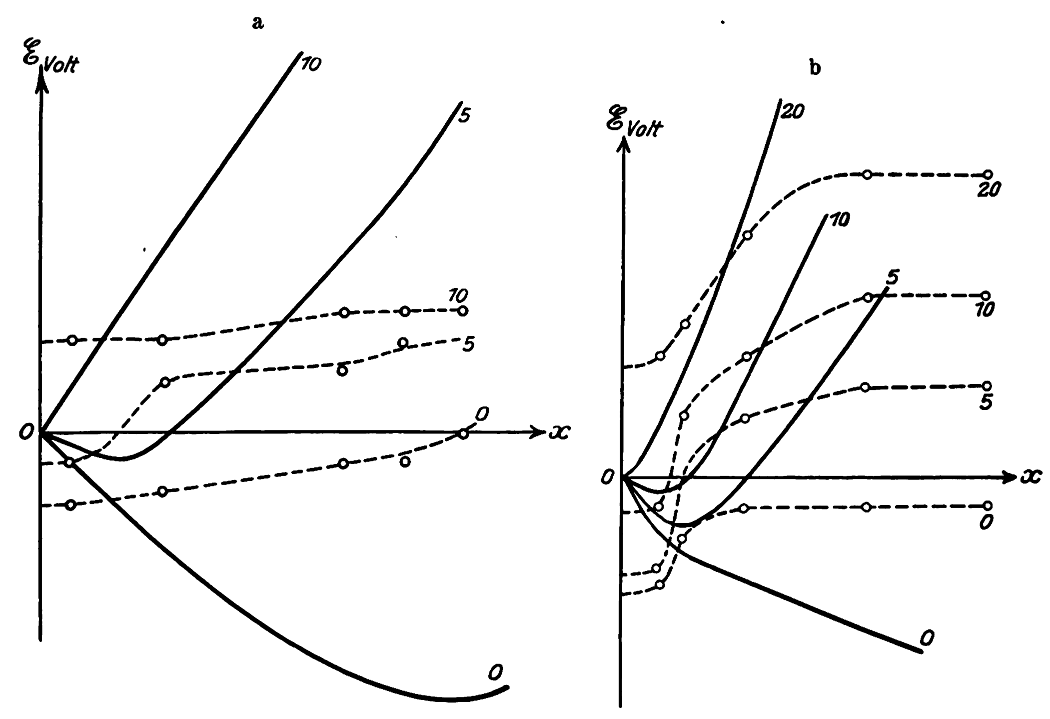


Abb. 44. Potentialverlauf zwischen ebenen Elektroden bei Raumladung (nach WEHNELT und BLEY).

nicht zugänglich war (die Verhältnisse lagen zwischen der ebenen und kugelsymmetrischen Anordnung), die Zunahme des Stromes mit der $\frac{3}{2}$-Potenz der Spannung und die Parallelverschiebung der Kurven bei Temperaturänderung feststellen. Für die von Kohledrähte im Vakuum ausgesandten positiven Ionen konnte W. SCHOTTKY[1]) und neuerdings für die positiven Ionen, die von W-Drähten in Alkalimetalldämpfen (s. Kap. 5, § 7) ausgesandt werden Th. J. KILLIAN[2]) ebenfalls die Theorie bestätigen. In Fig. 42 zeigt die ausgezogene Kurve den theoretischen Verlauf für die von KILLIAN benutzte Anordnung, während die gemessenen Werte als Kreise eingetragen sind.

Von A. WEHNELT und H. BLEY[3]) wurde für verschiedene Raumladungszustände der Potentialverlauf zwischen den Elektroden experimentell festgestellt. Da Sondenmessungen infolge Aufladung und damit verbundene Feldverzerrung bei dieser Entladungsart vollkommen falsche Ergebnisse zeitigen, wurde die Potentialverteilung aus der Ablenkung eines feinen Kathodenstrahles festgestellt, der den Entladungsraum parallel zu den ebenen Elektrodenflächen durchlief. Die Versuchsschaltung ist in Fig. 43 wiedergegeben. Die Elektronenentladung geht von der Oxydkathode k, die durch Elektronenbombardement von der Hilfskathode h aus geheizt wird, zur Anode a. Die Spannung zwischen beiden kann durch die Batterie mit Spannungsteiler III eingestellt werden. Durch Verschieben der Blende D wird mit dem Kathodenstrahl der von K ausgehend die Anodenbohrung A durchsetzt, die Entladungsstrecke k a abgetastet und aus der Ablenkung des Strahles, der auf den Leuchtschirm F fällt, auf das Potential geschlossen. In Fig. 44a und b sind die Meßergebnisse wiedergegeben. Die gestrichelten Kurven stellen die beobachteten Werte von $\frac{dE}{dx}$ dar, aus denen die ausgezogenen Potentialkurven errechnet wurden. An jede Kurve ist die zugehörige Anodenspannung angeschrieben. Bei Fig. 44a betrug die Temperatur von k : 900° C und bei 44b : 1120° C. Es ist deutlich die Ausbildung des Potentialminimums und dessen Abstand vom Glühblech zu beobachten. Allerdings können diese Meßresultate quantitativ nicht ausgewertet werden, vor allem wegen des unbekannten Feldverlaufes an den Rändern von k.

d) Einfluß von Gasen auf die Raumladung. Werden außer den Elektronen von der Glühoberfläche auch noch positive Ionen emittiert oder entstehen solche im Dampfraum durch Stoßionisation

[1]) W. SCHOTTKY, Phys. ZS. **15**, 656. 1914.
[2]) TH. J. KILLIAN, Phys. Rev. **27**, 578. 1926.
[3]) A. WEHNELT und H. BLEY, ZS. f. Phys. **35**, 338. 1926.

von Gasen, so kann der sich tatsächlich einstellende Potentialverlauf wesentlich von dem soeben errechneten abweichen. Denn die schweren Ionen verweilen infolge ihrer geringeren Geschwindigkeit viel länger im Dampfraum und können so die Raumladungswirkung einer sehr viel größeren Zahl von Elektronen kompensieren. Es tritt diese Wirkung besonders bei zylindrischer Anordnung hervor, wo die Ionen lange um den Glühdraht herumkreisen (nach KINGDON ca. 300 mal), ehe sie auf ihn auftreffen, oder auch in den Fällen, in denen sich ein größeres Potentialminimum, in das die Ionen hineingezogen werden ausbildet.

Eine theoretische Untersuchung des Gaseinflusses auf die Raumladungskurve wurde erst vor kurzem von H. Mc. CURDY[1]) unternommen. Dabei ergibt sich für die Raumladungskurve bei zylindrischer Anordnung der unserer früheren Gleichung (118) entsprechende Ausdruck

$$i = A \sqrt{\Lambda} \frac{E^{\frac{3}{2}}}{(B R)^{\frac{3}{2}}},$$

wobei Λ die freie Weglänge im Gasraum, R der Radius des Anodenzylinders, B eine Funktion von Anoden- und Glühdrahtradius, die in Tabellen angegeben wird, und A eine von Ladung und Masse der gebildeten Gasionen anhängige Konstante ist. Eine experimentelle Nachprüfung dieser Gleichung steht vorläufig noch aus.

J. LANGMUIR[2]), W. SCHOTTKY[3]) und K. H. KINGDON[4]) konnten durch Versuche den großen raumladungsvermindernden Einfluß von Gasen tatsächlich feststellen, sobald die Anodenspannung größer als die Ionisierungsspannung des Gases war.

e) Potentialverlauf zwischen den Elektroden im statischen Gleichgewicht. Von verschiedenen Autoren wurde noch der Potentialverlauf zwischen Elektroden im statischen Gleichgewicht, in dem keine einseitige Elektronenströmung im Dampfraum vorhanden ist, berechnet. Da jedoch dieses Problem, außer bei der schon erwähnten Potentialschwellenbestimmung (nach SCHOTTKY), für die experimentell zugänglichen Probleme keine Rolle gespielt hat, wollen wir uns hier mit dem Hinweis auf die hauptsächlichsten Arbeiten von M. v. LAUE[5]) und J. LANGMUIR[6]) begnügen, in denen weitere Literaturangaben zu finden sind.

1) H. Mc CURDY, Phys. Rev. 27, 157. 1926.
2) J. LANGMUIR, Phys. ZS. 15, 348. 1914.
3) W. SCHOTTKY, Phys. ZS. 15, 624. 1914.
4) K. H. KINGDON, Phys. Rev. 21, 408. 1923.
5) M. v. LAUE, Jahrb. d. Radioakt. 15, 205. 1918; Berl. Ber. 32, 334. 1924.
6) J. LANGMUIR, Phys. Rev. 21, 419. 1923.

f) Einfluß von Magnetfeldern auf den Stromübergang. Schließlich sei hier noch kurz auf den Einfluß des Magnetfeldes, das bei zylindrischer Anordnung durch den zur Heizung des Glühdrahtes benutzten Strom im Entladungsraum erzeugt wird, eingegangen. Dieses Magnetfeld, das den Heizdraht konzentrisch umgibt, bewirkt eine Ablenkung der Elektronen aus ihren radialen in zykloidenförmige Bahnen, so daß je nach der Stärke des Magnetfeldes ein Teil oder auch alle Elektronen zum Glühdraht zurückfliegen und der Anodenstrom entsprechend verkleinert wird. Theoretisch und experimentell wurde dieser Einfluß vor allem von A. W. Hull[1]) untersucht. Auch dieser Effekt wird durch die Anwesenheit von Gasen ähnlich wie die Raumladung beträchtlich gestört, wie von O. W. Richardson und R. N. Chaudhuri[2]) und R. N. Chaudhuri[3]) gezeigt wurde.

Elftes Kapitel.

Bild- und Atomkraftsphäre.

§ 1. Das Bild- und Atomkraftfeld.

Wir kommen jetzt zur Besprechung des Sättigungsgebietes, das sich unmittelbar an das Raumladungsgebiet anschließt. Bei der thermodynamischen Ableitung der Emisionssgleichung wurde die Anodenspannung überhaupt nicht eingeführt, so daß der Emissionsstrom, sobald die Raumladung einmal überwunden ist, völlig unabhängig von der Anodenspannung sein müßte. Es war jedoch schon im Kap. 4, § 2, kurz darauf eingegangen worden, daß in Wirklichkeit auch im Sättigungsgebiet eine gewisse, wenn auch nur geringe Spannungsabhängigkeit des Stromes vorhanden ist, so daß alle gemessenen Sättigungsströme vor der theoretischen Verwertung auf die Anodenspannung Null reduziert werden müssen. Diese Erscheinung, die von Schottky[4]) theoretisch und experimentell untersucht wurde, hat ihren Grund darin, daß die Loslösung eines Elektrons aus dem Atomverband des betreffenden Metalls nicht plötzlich in dem Augenblick erfolgt, in dem das Elektron die Oberfläche verläßt, sondern daß sich die Kräfte, welche die Oberflächenfelder des Metalls auf ein entweichendes Teilchen ausüben, bis zu ungefähr 10^{-4} cm Entfernung

[1]) A. W. Hull, Phys. Rev. 18, 31. 1921.; 23, 112. 1924; 25, 645. 1925.
[2]) O. W. Richardson und R. N. Chaudhuri, Phil. Mag. 45, 337. 1923.
[3]) R. N. Chaudhuri, Phil. Mag. 46, 461 und 553. 1923.
[4]) W. Schottky, Phys. ZS. 15, 872. 1914.

von der Oberfläche erstrecken, also über eine Raum, in dem eine Beeinflussung durch äußere Felder erfolgen kann.

Man wird nun damit rechnen müssen, daß bis zu einer Entfernung von ca. 10—20 Atomabständen ($2-4 \cdot 10^{-7}$ cm) im wesentlichen die spezifischen Atom- oder Ionenkraftfelder für die Kräfte maßgebend sind, denen ein austretendes Elektron unterworfen ist. Trotzdem diese atomaren Felder, wie wir bei Berechnung der Austrittsarbeit sahen, den allergrößten Teil der insgesamt zu überwindenden Potentialdifferenz ausmachen, sind unsere Kenntnisse über ihren Verlauf z. Zt. noch so unzureichend, daß genauere Ansätze darüber nicht möglich sind. Jedoch wird ein kleinerer Teil der Austrittsarbeit durch die ebenfalls schon erwähnte Bildkraftwirkung hervorgerufen, die rechnerisch genau erfaßt werden kann und den Potentialverlauf außerhalb der Atomsphäre bis zu Abständen von $\sim 10^{-4}$ cm bestimmt. In noch größerer Entfernung wird dann das betreffende Teilchen von der Glühoberfläche praktisch nicht mehr beeinflußt.

Auf den Einfluß der Bildkraft bei der Emission von Glühelektronen ist von DEBYE[1]) aufmerksam gemacht worden. Nach der Spiegelungstheorie ist diese Kraft, die durch Influenzwirkung des Elektrons, das die Ladung e besitzt, und sich im Abstand x von der völlig eben gedachten Metallfläche befindet, entsteht, gleich $\frac{e^2}{4x^2}$. Die Arbeit, um ein Elektron aus der Entfernung x in das Unendliche zu bringen, ist also

$$+\int_x^\infty \frac{-e^2}{4x^2} = +\frac{e^2}{4x}$$

und das ihr entsprechende „Bildkraftpotential" $+\frac{e^2}{4x}$ [2]). Denken wir uns jetzt die der ganzen Austrittsarbeit entsprechende Potentialdifferenz[3]) ψ der Einfachheit halber als wirkliche Potentialfunktion dargestellt, mit dem Wert Null in unendlicher Entfernung von der Oberfläche und demnach dem vollen Wert $+\psi$ im Metall ($x \leqq 0$), so ist bei An-

[1]) P. DEBYE, Ann. d. Phys. **33**, 441. 1910.

[2]) Es handelt sich hierbei um ein Potential, das nicht für beliebige Teilchen vorhanden ist, sondern gewissermaßen von dem Elektron selbst erzeugt wird. LANGMUIR schlägt für solche Fälle die Bezeichnung „Motiv" statt „Potential" vor. — Von W. SCHOTTKY, Phys. ZS. **15**, 872, 1914 wurde gezeigt, daß allein die Influenzwirkung des austretenden Elektrons selbst für die Bildkraft maßgebend ist, während die direkte, wie auch influenzierte Einwirkung aller benachbarten Elektronen dagegen verschwindet; s. auch Kap. 4, § 4.

[3]) Da es sich hier stets nur um den Austritt von Elektronen handelt, soll das Symbol (—) fortgelassen werden.



näherung an die Metalloberfläche von außen kommend ($x > 0$) der Potentialverlauf bis etwa $x \sim 2 \cdot 10^{-7}$ cm durch obigen Ausdruck des Bildkraftpotentials gegeben. Einem Gedankengang von SCHOTTKY[1]) folgend, kann man nun versuchen, in Ermangelung einer genauen Beziehung auch noch für geringere Abstände bis in das Gebiet der Atomkraftfelder die Bildkraftfunktion als gültig anzunehmen, und zwar bis zu dem bereits von DEBYE eingeführten „kritischen" Abstand x_0,

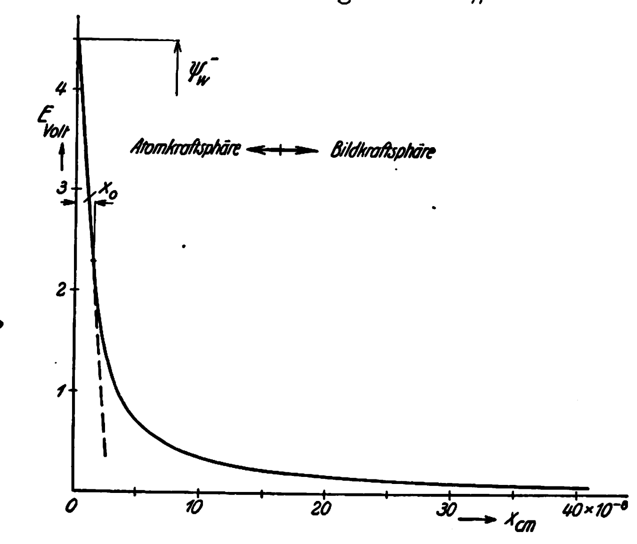


Fig. 45. Potentialverlauf an der Oberfläche von Wolfram beim Fehlen äußerer Felder (nach W. SCHOTTKY).

für den die Tangente an diese Kurve die Ordinate gerade in demjenigen Potentialwert schneidet, der dem betreffenden Material zufolge der Austrittsarbeit zugesprochen werden muß (s. Fig. 45). Von diesem Abstand an ist der Potentialverlauf linear und durch diese Tangente dargestellt zu denken, deren Neigung zugleich den größten vorkommenden Potentialgradienten angibt. Wenn diese Darstellung auch sehr wenig exakt ist, so wird sie doch ein ungefähres Bild der Verhältnisse geben[2]).

---

[1]) W. SCHOTTKY, ZS. f. Phys. **14**, 63. 1923.

[2]) Anmerkung bei der Korr. Der angegebene Potentialablauf gilt, der Ableitung nach, nicht für den rein potentiellen („chemischen" + elektrostatischen) Teil der Austrittsarbeit, der ja nach Kap. 4, § 10 ungefähr doppelt so groß ist wie die totale Austrittsarbeit, sondern für die totale Austrittsarbeit selbst, die nach Kap. 4, § 10 und 11 im Innern des Metalls durch die hohe, quantenmäßig bedingte kinetische Energie der Elektronen vermindert ist. Allerdings tritt hier die scheinbare Inkonsequenz auf, daß man im Außenraum die durch den Gaszustand bedingte freie Energie $\mu^{(g)}$ des Elektronengases in das „Potential



Der gesamte Potentialsprung setzt sich also aus zwei Teilen zusammen: dem ersten durch die Bildkraftfunktion dargestellten Teil vom Dampfraum bis zum Abstand x_0, der gleich $\frac{e}{4x_0}$ ist, und dem, zweiten Teil von x_0 bis zur Oberfläche, der ebenfalls gleich $\frac{e}{4x_0}$ ist, da in diesem Gebiet das konstante Potentialgefälle den Wert $\frac{e}{4x_0^2}$ besitzt. Drücken wir die Potentialdifferenz zwischen Dampfraum und Metall in Volt aus, so gilt daher

$$\left.\begin{aligned} \psi &= \frac{300\,e}{2\,x_0}\ \text{Volt} \\ \text{oder} \qquad x_0 &= \frac{300\,e}{2\,\psi}\ \text{cm.} \end{aligned}\right\} \tag{120}$$

Wir sehen, daß der kritische Abstand und damit auch die maximale Feldstärke $\mathfrak{E}_m$ an der Oberfläche je nach der Austrittsarbeit verschieden ist. Letztere finden wir unter Akzeptierung des obigen Potentialverlaufs zu:

$$\mathfrak{E}_m = \frac{300e}{4\,x_0^2} = \frac{\psi^2}{300e} = 6{,}97 \cdot 10^6 \cdot \psi^2\ \text{Volt/cm.} \tag{121}$$

---

der Austrittsarbeit" nicht mit einbezieht, während für das Metallinnere der wirkliche Totalbetrag der freien Elektronenenergie, speziell in der FERMI-SOMMERFELD-Theorie unter Einbeziehung des entarteten Gasgliedes $\mu^{(f)}$, das Potential der Austrittsarbeit bestimmt. Bedenken wir jedoch, daß wir die Austrittsarbeit hier immer in dem Sinne benutzen, daß wir MAXWELLsche Geschwindigkeitsverteilung der sie überwindenden Elektronen annehmen, so erhellt, daß es sich hier immer um die totale Arbeit [$\mathfrak{K}$], vermindert um ein ideales Gasglied für den Außenraum bzw. den Ort der Potentialschwelle handeln muß. Es kommt also gewissermaßen für die tieferen Stellen der Potentialkurve der Unterschied einer quantenmäßig entarteten freien kinetischen Energie gegenüber der des idealen Gases in Frage; falls dieser Unterschied, wie z. B. in der FERMI-SOMMERFLED-Theorie des Elektronengases, bei einer bestimmten Erhöhung der Elektronendichte oder Erniedrigung der potentiellen Energie sehr abrupt eintritt, kann man in erster Näherung so rechnen, als ob einfach die potentielle Energie des Metallinnern um einen bestimmten Betrag vermindert wäre und dagegen an Stellen, die eine etwas höhere potentielle Energie haben, noch das ideale Gasverhalten herrschte, welches den Ansatz MAXWELLscher Geschwindigkeitsverteilung der austretenden Ströme auch bei weitgehender Herabsetzung der totalen Austrittsarbeit noch rechtfertigen würde.

Diese Bemerkungen beziehen sich auf das angewandte Verfahren überhaupt. Über die Richtigkeit des gezeichneten Potentialverlaufs selbst sagen sie natürlich nichts aus; es mag hier, im Anschluß an L. NORDHEIM, ZS. f. Phys. **46**, 853. 1928, auf die Möglichkeit komplizierterer Potentialverläufe noch besonders hingewiesen werden.

Mit diesen Beziehungen berechnete SCHOTTKY die in Tabelle 21 zusammengestellten Werte von x_0 und $\mathfrak{E}_m$ für Wolfram und Natrium

Tabelle 21.

	ψ Volt	x_0 cm	$\mathfrak{E}_m$ Volt/cm	d cm
Na	1,5	$4{,}8 \cdot 10^{-8}$	$1{,}6 \cdot 10^{7}$	$3{,}73 \cdot 10^{-8}$
W	4,5	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$	$1{,}5 \cdot 10^{8}$	$2{,}66 \cdot 10^{-8}$

Zu beobachten ist dabei, daß die kritischen Abstände x_0 dieselbe Größenordnung und dieselben Materialunterschiede aufweisen, wie die Atomabstände d, die zum Vergleich mit in die Tabelle aufgenommen sind (s. auch Kap. 4, § 10).

§ 2. Das Eingreifen äußerer Felder in die Bild- und Atomkraftsphäre.

Wir wollen jetzt den bei Messung der Elektronenströme vorliegenden Fall betrachten, daß außer dem soeben besprochenen Potential der Oberflächenfelder, das mit E_i bezeichnet werden soll, und für $x > x_0$

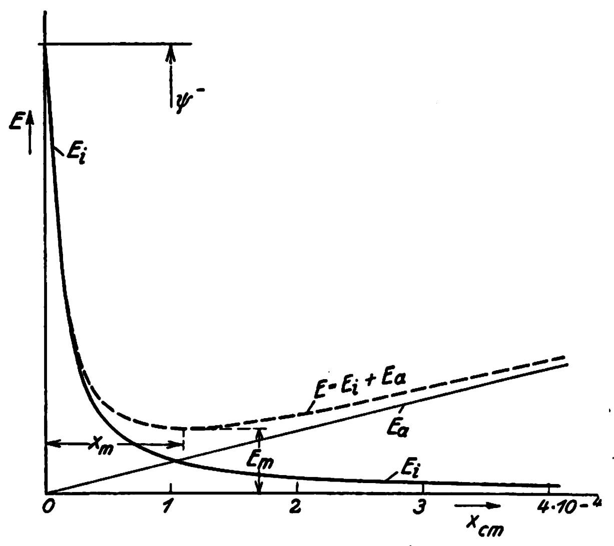


Fig. 46. Zusammenwirken von äußerem Feld und Oberflächenfeld.

also durch die Funktion $E_i = + \frac{e}{4x}$ gegeben ist, noch ein äußeres die Elektronen fortführendes Feld an der Glühoberfläche besteht.

Ist dessen Gradient $\frac{dE_a}{dx}$ in der Nähe der Glühfläche konstant, so hat das äußere Potential den Wert

$$E_a = + \frac{dE_a}{dx} x$$

und das an jeder Stelle des Dampfraumes resultierende Potential E

$$E = E_i + E_a = + \frac{e}{4x} + \frac{dE_a}{dx} \cdot x \quad \text{e. st. E.}$$

Von der Glühkathode ausgehend, die nach unserer Festsetzung des Potentialnullpunktes das Potential $+\psi$ besitzt, nimmt also auch in diesem Falle, wenigstens so lange $\frac{dE_a}{dx}$ nicht extrem groß ist, das Potential zunächst wie beim Fehlen des äußeren Feldes ab (s. Fig. 46), es erreicht aber nicht den Wert Null, sondern steigt nach Durchlaufen eines Minimums (Potential E_m) wieder an und nähert sich mit größer werdendem Abstand dem durch das äußere Feld gegebenen Werte. Ein Elektron hat also beim Verlassen der Oberfläche nicht mehr die volle Gegenspannung ψ, sondern eine um E_m kleinere zu überwinden. Aus der Bedingung $\frac{dE}{dx} = 0$ kann leicht die Größe und Lage des Potentialminimums zu

$$\left. \begin{aligned} E_m &= \sqrt{e \frac{dE_a}{dx}} \\ &\text{und} \\ x_m &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e}{\frac{dE_a}{dx}}} \end{aligned} \right\} \qquad (122)$$

bestimmt werden. Wird E_m und E_a in Volt ausgedrückt, so erhalten wir schließlich für die beim Anlegen des äußeren Feldes resultierende Austrittsarbeit

$$\left. \begin{aligned} \psi^* &= \psi - 3{,}8 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{dE_a}{dx}} \text{ Volt} \\ &\text{oder} \\ b^* &= b - 4{,}39 \sqrt{\frac{dE_a}{dx}} \text{ Grad.} \end{aligned} \right\} \qquad (123)$$

Hieraus erfolgt die Emissionsgleichung

$$i = i_s \, e^{\frac{4{,}39}{T} \sqrt{\frac{dE_a}{dx}}} \text{ Amp/cm}^2, \qquad (124)$$

wobei i_s den auf $\frac{d E_a}{d x} = 0$ reduzierten Sättigungsstrom und i den bei dem betreffenden äußeren Gradienten meßbaren Strom bedeutet. Aus dieser Gleichung ist deutlich zu ersehen, daß beim Auftragen von ln i über der Wurzel aus der äußeren Spannung alle gemessenen Stromwerte auf einer Geraden liegen müssen, die auf der Ordinate, (d. h. für die äußere Spannung Null) den Strom i_s abschneidet.

Statt durch (123) kann man die Wirkung eines äußeren Feldes auch durch den Faktor

$$\xi = \frac{4{,}39 \sqrt{\frac{d E_a}{d x}}}{b} \tag{125}$$

einführen, der also die prozentuale Verringerung der Austrittsarbeit angibt, so daß dann die Emissionsgleichung

$$i = A\, T^2 e^{-\frac{b(1-\xi)}{T}} \text{ Amp/cm}^2 \tag{126}$$

lautet.

Bevor wir näher auf die Diskussion dieser Gleichung eingehen, muß noch eine Betrachtung über den wahren Wert des äußeren Feldes an der Oberfläche eingeschoben werden. Wie Schottky[1]) zeigte, scheint nämlich die Unsicherheit bei der theoretischen wie experimentellen Untersuchung des Schottkyeffektes in erster Linie nicht in der Unkenntnis des genaueren Verlaufs der Oberflächenfelder in Abständen von $x < 10^{-7}$ cm zu liegen, sondern vor allem in der Unkenntnis des wahren äußeren Potentialgradienten in so minimalen Entfernungen von der Oberfläche. Versucht man eine Potentialfläche E_a-konst. in einer Entfernung von weniger als 10^{-6} cm, also unter $\frac{1}{50}$ Lichtwellenlänge zu zeichnen, so zeigt sich, daß hier ein bisher nicht berücksichtigter Umstand, die genaue Oberflächenbeschaffenheit des Leiters, eine Rolle spielen muß. Was mit dem Mikroskop untersucht werden kann, sind Unebenheiten von der Größe bis herunter zu 10^{-5} cm, so daß eine Fläche, die im Mikroskop vollkommen glatt erscheint, in der Größenordnung von 10^{-6} cm und erst recht in 10^{-7} und 10^{-8} cm die willkürlichsten Gebirge und Täler aufweisen kann. Als Folge dieser Rauhigkeit ergibt es sich, daß die wahre Feldstärke an den exponiertesten Punkten der Oberfläche ungefähr eine Zehnerpotenz größer sein kann als die aus der makroskopischen Oberflächengestalt berechnete.

Bei schwachen äußeren Feldern wird dieser Einfluß nur eine unwesentliche Rolle spielen, da dann die Potentialschwelle in einem Abstand

[1]) W. Schottky, ZS f. Phys. 14, 63. 1923.

von der Oberfläche entfernt liegt, in dem noch der aus der makroskopischen Beschaffenheit bestimmte Potentialgradient gültig ist. Je größer jedoch das äußere Feld ist, desto näher rückt die Schwelle an die Oberfläche heran, so daß immer mehr der Mikrowert des äußeren Feldes in Frage kommt. Mit immer größeren Faktoren ist demnach der aus der makroskopischen Untersuchung erschlossene Potentialgradient an der Oberfläche („Grobfeldstärke") zu multiplizieren, um den mittleren Potentialgradienten zwischen Oberfläche und Schwelle, der in der Rechnung einzuführen ist („Feinfeldstärke"), an den expo-

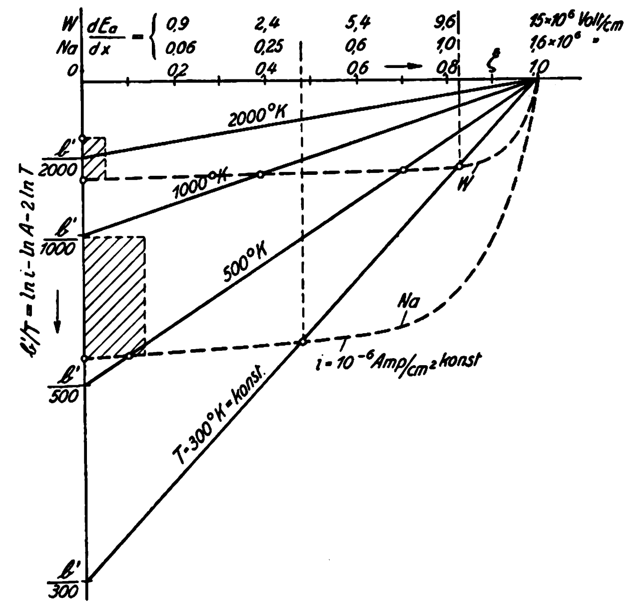


Fig. 47. Der Einfluß äußerer Felder auf die Elektronenemission des Wolframs und Natriums.

niertesten Stellen zu erhalten. Von einem bestimmten angelegten Potential an wird daher nicht nur die bloße Steigerung des mittleren äußeren Feldes, sondern eine lokale Übersteigerung des mittleren Potentialgradienten und eine dadurch verursachte elektronische Spitzenwirkung die Erscheinung beherrschen. Außer dieser Vergrößerung des äußeren Oberflächengradienten bewirkt die Rauhigkeit überdies noch eine Verringerung der Bildkraft an den exponierten Stellen, da diese nach den Überlegungen von DEBYE[1]) auch noch von der Krümmung der Oberfläche abhängt.

---

[1]) P. DEBYE, Ann. Phys. 33, 441. 1910.

Nachdem wir somit die Größe des äußeren Oberflächengradienten diskutiert haben, soll die Emissionsgleichung (126) noch etwas näher betrachtet werden. Führen wir in diese Gleichung die resultierende Austrittsarbeit entsprechend (123)

$$b^* = b\,(1 - \xi) \qquad (123\,a)$$

ein, so erhalten wir durch Logarithmieren

$$\ln i - \ln A - 2 \ln T = -\frac{b^*}{T}. \qquad (127)$$

Wird jetzt, wie es in Fig. 47 ausgeführt ist, der aus i, A und T nach (127) errechnete Wert von $\frac{b^*}{T}$ über ξ aufgetragen, so müßten sich nach (123a) für konstant gehaltenes T gerade Linien ergeben, da b^* linear mit ξ abnimmt, wobei diese Abnahme um so stärker ist, je niedriger die Temperatur ist. Alle diese Kurven schneiden sich für $\xi = 1$ d. h. $\frac{dE}{dx} = \left(\frac{b}{4{,}39}\right)^2$ Volt/cm in einem Punkte[1]). Obwohl die Theorie für größere Werte von ξ ($\xi \sim 1$) sicher nicht mehr streng zutrifft, kann doch vielleicht auch dieser Teil des Kurvenblattes noch als vernünftige Extraqolation angesehen werden. Eine völlige Aufhebung der Austrittsarbeit durch das äußere Feld wird danach gerade dann erreicht sein, wenn dessen Oberflächenwert (Feinwert) der durch (121) gegebenen maximalen Feldstärke entspricht. In Fig. 47 sind außerdem noch Kurven einer konstanten Stromstärke ($i = 10^{-6}$ Amp/cm²) und zwar für die Metalle Wolfram und Natrium eingetragen. Da die Ordinate $\ln i - \ln A - 2 \ln T$ darstellt, verlaufen diese Kurven nicht parallel, sondern etwas geneigt zur Abszisse.

Es bleibt jetzt noch übrig, zu den in Fig. 47 eingetragenen ξ-Werten die entsprechenden äußeren Grobfeldstärken zu ermitteln. Bei einer genauen Berechnung müßte man dabei zuerst den Abstand x_m der Potentialschwelle, der zu dem betreffenden ξ-Wert gehört, bestimmen, um zu sehen, wie groß der im vorigen Paragraph besprochene Reduktionsfaktor zwischen Grob- und Feinfeldstärke einzusetzen ist. In Fig. 47

[1]) Das bedeutet, daß bei derartig hohen Feldstärken eine schwellenmäßige Temperaturabhängigkeit für die austretenden Elektronenströme überhaupt nicht mehr vorhanden ist; der austretende Strom ist dann vielmehr durch die (von der Temperatur wenig abhängige) Nachlieferung von Elektronen aus dem Metallinnern, also durch die an den (spitzenartigen) Austrittsstellen auftretenden OHMschen Übergangswiderstände bestimmt. Die Folgerung eines temperaturunabhängigen Effektes bei hohen Feldstärken ist also nicht, wie HOUSTON (vgl. Kap. 4, § 11) annimmt, eine spezielle Konsequenz der FERMI-SOMMERFELD-Theorie des Elektronengases.

ist diese genaue Berechnung nicht durchgeführt, sondern es sind an der ξ-Achse für W und Na die Grobfeldstärken angeschrieben, die sich bei durchgehender Benutzung des Reduktionsfaktors $\frac{1}{10}$ mit Hilfe von (121) und (125) errechnen. Für Feldstärken unterhalb 10^6 Volt/cm sind daher die angegebenen Grobfeldstärken sicher zu niedrig und zwar bis zu zehnmal für kleine ξ-Werte. Immerhin kann aus den Angaben entnommen werden, daß nach dieser extrapolierten Theorie eine „kalte Elektronenentladung" ($T = 300^0$ K) von 10^{-6} Amp/cm² bei Na etwa bei $\frac{dE}{dx} \sim 0{,}5$ bis $1 \cdot 10^6$ Volt/cm und bei W bei $\sim 10 \cdot 10^6$ Volt/cm (Grobfeldstärke) zu beobachten sein müßte.

Exakt gültig sind die angegebenen Berechnungen nur bei äußeren Feldstärken, für die das Potentialminimum noch im Bereich der Bildkraftsphäre ($x_m > 2 \cdot 10^{-7}$ cm) liegt. Da die Bildkraft in dieser Sphäre, wie aus Fig. 45 zu ersehen ist, einen konstanten und materialunabhängigen Beitrag von $\sim 0{,}2$ Volt zur Austrittsarbeit beisteuert, werden also die Berechnungen nur bis zu dem Werte von ξ hinreichend exakt gültig sein, bei dem die Austrittsarbeit um diesen Betrag erniedrigt ist. Da außerdem unseren thermodynamischen Betrachtungen eine Grenze in der Größe des Stromes gesetzt war, wegen der Annahme des idealen Gasverhaltens (nach Kap. 4, § 4) darf dieser nicht größer als ca. 10 Amp/cm² sein[1]), ist die exakte Gültigkeit der oben abgeleiteten Beziehungen für W und Na nur etwa innerhalb der in Fig. 47 schraffiert eingezeichneten Flächen gewährleistet, von denen die obere für W, die untere für Na gilt.

§ 3. Experimentelles über die kalte Elektronenentladung.

Eine experimentelle Nachprüfung der Gleichung (124) wurde bei kleinen äußeren Feldstärken von SCHOTTKY[2]) bereits bei Aufstellung der Theorie vorgenommen. Bei seinen Versuchen diente als Kathode ein Wolframdraht von 0,04 mm in einem Glasrohr von 8 mm, das durch Zerstäuben von Wolfram mit einem leitenden Überzug versehen war und als Anode benutzt wurde. Gleichzeitig wurde dadurch ein sehr gutes Vakuum hergestellt. Beträgt bei einer zylindrischen Anordnung

[1]) Bemerkenswert ist, daß die in Kap. 4, § 4 diskutierte VAN DER WAALSsche Entartung des Elektronengases durch gegenseitige Abstoßung der Elektronen schon bei viel kleineren Stromdichten auftritt als die Quantenentartung nach FERMI-SOMMERFELD. Wie weit allerdings die atomistische Abstoßung der Elektronen durch ihre etwaige wellenmechanische „Verwischung" ihrerseits herabgesetzt wird, entzieht sich unserem Urteil.

[2]) W. SCHOTTKY, Phys. ZS. 15, 872. 1924.



die zwischen Glühdraht (Radius r) und Anodenzylinder (Radius R) angelegte Spannung E_a Volt, so ist der Gradient an der Glühdrahtoberfläche $\frac{dE_a}{dx} = \frac{E_a}{r \ln \frac{R}{r}}$ Volt/cm. Bei einer Temperatur des Wolframdrahtes von $T \sim 1300^0$ K ($i_s \sim 2 \cdot 10^{-7}$ Amp/cm²) errechnete SCHOTTKY für seine Anordnung mit Hilfe von Gleichung (124)

$$\ln \frac{i}{i_s} = 0{,}014 \sqrt{E_a},$$

während er den Zahlenfaktor in einem Spannungsbereich von 100 bis 5000 Volt, in dem i bis auf den siebenfachen Wert von i_s anstieg, experimentell zu 0,0115 bestimmte, somit also in einem Bereich, in

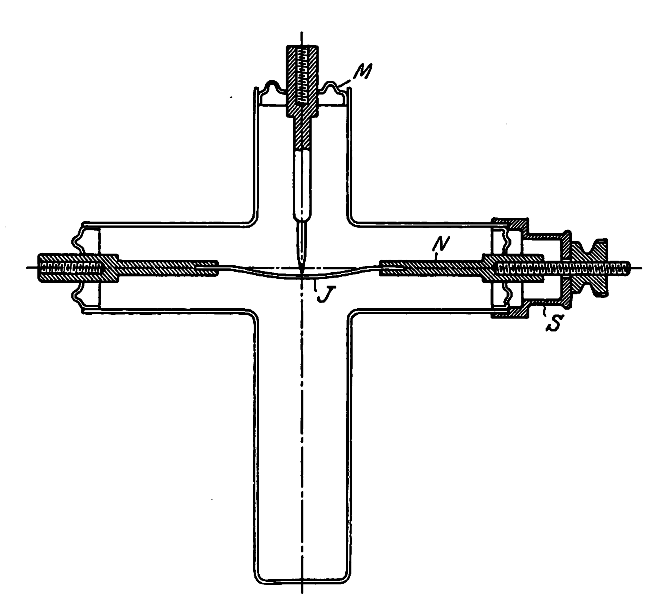


Fig. 48. Rohr zur Untersuchung der kalten Elektronenentladung (nach F. ROTHER).

dem die Theorie sicherlich exakt gültig ist, recht gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment feststellen konnte.

Eine größere Reihe von Versuchen liegt auf dem Gebiet der kalten Elektronenentladung vor, von denen jedoch die meisten bei ungenügendem Vakuum vorgenommen wurden. Erst in neuester Zeit ist man dazu übergegangen, auch diese Untersuchungen ebenso wie die Untersuchungen der thermischen Emission bei den unbedingt erforderlichen, besten Vakuum- und Entgasungszuständen vorzunehmen. Wir wollen uns

daher hier auf die Wiedergabe der Ergebnisse dieser neueren Hochvakuumuntersuchungen beschränken, welche die betreffenden Effekte in angenähert der erwarteten Größenordnung ergeben. Die älteren, hier nicht zitierten Untersuchungen, die hauptsächlich von HOFFMANN, LILIENFELD, ROHMANN und ROTHER stammen, sind in den Literaturangaben dieser Arbeiten vollzählig zu finden.

Wir müssen bei diesen Untersuchungen zunächst noch solche mit großen und solche mit kleinen Entladungsstrecken unterscheiden. Einzelne Forscher sind dabei bis zu Elektrodenabständen von 10^{-6} cm

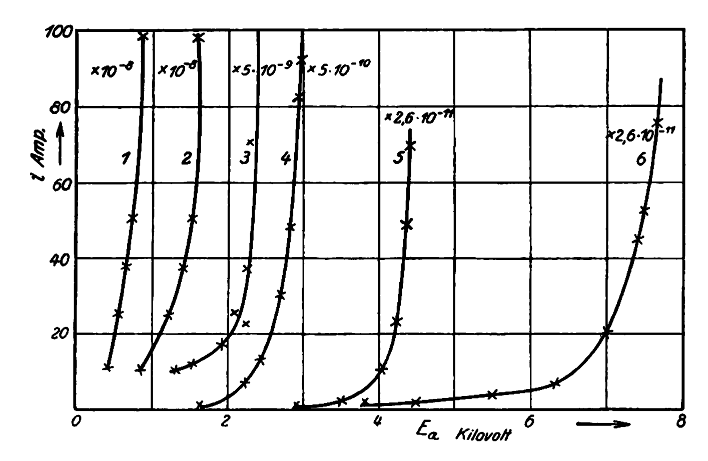


Fig. 49. Durch starke Felder erzwungene Elektronenströme als Funktion des Vakuums und der Entgasung der Elektroden (nach ROTHER).

heruntergegangen, doch wie es scheint, ohne die erforderlichen Vakuum- und Reinheitsbedingungen der Kathode zu erreichen. Von den bei größeren Elektrodenabständen ($> 10^{-3}$ cm) vorgenommenen Untersuchungen ist vor allen eine von ROTHER[1]) zu nennen, die bei den besten, mit den heutigen Mitteln erreichbaren Vakuumbedingungen ausgeführt wurde. In Fig. 48 ist das Versuchsrohr wiedergegeben, mit dem ROTHER arbeitete. Dem Metallblech J (meist Tantal), das durch bewegliche Platinmembranen an den Einschmelzstellen straff gespannt und in der Längsrichtung verschoben werden konnte, stand eine scharfe Metallspitze (ebenfalls meist Tantal), die einen bestimmten Winkel und vorn eine mit dem Mikroskop kontrollierte Rundung vom Halbmesser r = 0,06 mm besaß, in veränderlichem und mit einem Interferometerschlitten genau bestimmbarem Abstand gegenüber. An der

[1]) F. ROTHER, Ann. d. Phys. 81, 317. 1926.

Spitze lag bei den Messungen stets der negative Pol der Hochspannungsmaschine, welche die benötigte Spannung lieferte. Beide Elektroden wurden dabei, teils durch Stromheizung, teils durch Elektronenbombardement, hochgradig entgast und gereinigt.

Außer dieser Anordnung benutzte ROTHER noch eine ähnliche, bei der die gleiche Spitze einer sphärisch geschliffenen Tantalfläche ($r = 4$ mm) gegenüberstand. Beide Anordnungen ergaben jedoch prinzipiell die gleichen Erscheinungen. In Fig. 49 ist zunächst der Elektronenstrom als Funktion der Spannung wiedergegeben, wie er bei verschiedenen besser werdenden Vakuum- und Entgasungszuständen bei einem Abstand von 0,01 mm zwischen den Tantalelektroden beobachtet wird. Die Strommessung erfolgte dabei mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer. Mit steigendem Reinheitsgrad des Entladungsraumes verschieben sich also die Stromkurven unter angenäherter Beibehaltung ihrer Form zu immer höheren Spannungen. Die Kurve 6 ist beim besten erreichbaren Entgasungszustand aufgenommen. Da die Krümmung der Spitze immer noch groß gegen den Elektrodenabstand ist, kann diese Anordnung als eben angesehen werden, so daß der „kritische Potentialgradient", bei dem sich ein Strom von 10^{-11} Amp einstellt, während der Entgasung (Kurve 1—6 in Fig. 49) von 0,5 bis $4 \cdot 10^6$ Volt/cm zunimmt. Wird der Elektrodenabstand verkleinert, so nimmt der kritische Gradient zu. Für einen bestimmten Entgasungszustand betrug er z. B. bei 0,02 mm Abstand $2{,}6 \cdot 10^6$ Volt/cm und bei 0,005 mm Abstand $4{,}8 \cdot 10^6$ Volt/cm. Diese Zunahme ist bei den vorhandenen Dimensionen, die, wie gesagt, die Anordnung angenähert als eben betrachten lassen, nicht erklärbar, ebenso wie die Angabe von ROTHER, daß beim Umpolen der Spannung, wodurch also die Spitze an den positiven Pol der Hochspannungsmaschine zu liegen kommt, auch bei den höchst verwendeten Spannungen noch keine Elektronenentladung zu beobachten war.

Wird die Spannung noch weiter, als in Fig. 49 dargestellt ist, gesteigert, so nimmt der Strom zunächst ebenfalls angenähert nach einer Exponentialfunktion zu, wie die von ROTHER aufgenommene Kurve in Fig. 50 zeigt, bei der ein logarithmischer Strommaßstab verwendet wurde. Von einer gewissen Spannung an, die mit besser werdendem Entgasungszustand immer höher liegt, tritt dann die von LILIENFELD als Äonaeffekt gekennzeichnete Entladungsform ein, deren einzelne Etappen an die Kurven angeschrieben sind. Bei weniger gut entgasten Elektroden, wie sie zur Aufnahme dieser Kurve verwendet wurde, ist dabei zuerst ein Gebiet verringerter Steilheit zu beobachten, das ROTHER durch Freiwerden von Gas und einer damit verbundenen Ver-

größerung der Austrittsarbeit erklärt, an das sich ein Gebiet größerer Steilheit anschließt. Bei sehr gut entgasten Elektroden geht das Anfangsgebiet unmittelbar in das Gebiet größerer Steilheit über, wobei jedoch der Strom trotz der erforderlichen höheren Spannung bedeutend geringer ist, wie Fig. 50 zeigt.

Mit ähnlich guten Vakuumbedingungen ist eine Untersuchung von MILLIKAN und EYRING[1]) ausgeführt. Als Kathode diente dabei ein thorierter Wolframdraht von 0,00123 cm Durchmesser in einem Kupferzylinder von 1,625 cm Durchmesser, der durch Elektronenbombardement von besonderer Hilfskathode aus beliebig erhitzt werden konnte.

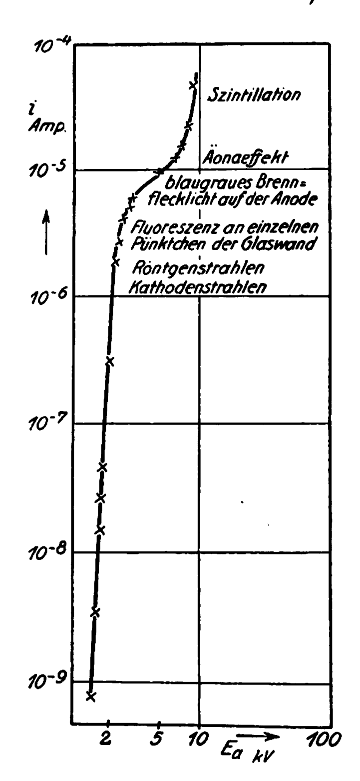


Fig. 50. Durch starke Felder erzwungener Elektronenstrom (nach ROTHER).

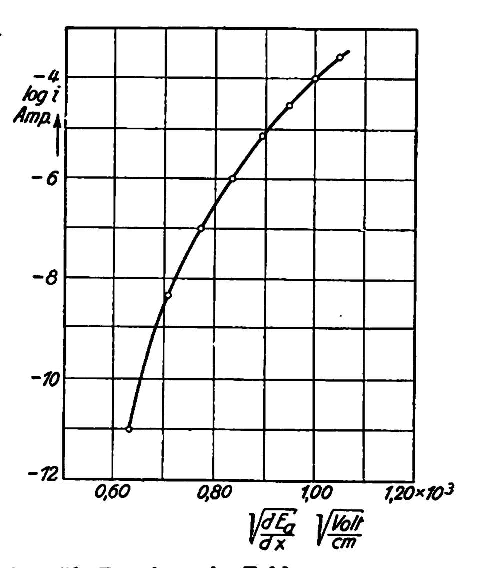


Fig. 51. Durch starke Felder erzwungener Strom (nach R. A. MILLIKAN und C. F. EYRING).

Ebenso wie ROTHER stellten die Verfasser mit fortschreitender Reinigung der Oberfläche eine Parallelverschiebung der Entladecharakteristik fest, wobei die Reinigung bereits durch die Belastung mit immer stärkerem Elektronenstrom und wirksamer bei gleichzeitigem Ausglühen erreicht wurde. In Fig. 51 ist eine der aufgenommenen Entladecharakteristiken wiedergegeben, wobei log i über $\sqrt{\frac{d E_a}{d x}}$ aufgetragen ist. Bei

[1]) R. A. MILLIKAN und C. F. EYRING, Phys. Rev. 27, 51. 1926.

Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment müßte zufolge Gleichung (125) diese Darstellung eine Gerade ergeben. Während der Reinigung der Kathode steigt der kritische Gradient, der ebenso wie bei ROTHER durch die Feldstärke definiert ist, bei der von der kalten Kathode ein Strom von 10^{-11} Amp. ausgeht, von 0,2 bis auf $0{,}75 \cdot 10^6$ Volt/cm an. Eine Erhöhung der Kathodentemperatur blieb bis 900° K ohne jeden Einfluß, zwischen 900—1100° K war eine Zunahme des Entladestromes um 10—30% zu beobachten, während das kritische Potential im ganzen Temperaturbereich unbeeinflußt blieb. Die Verfasser möchten daraus schließen, daß für die durch äußere Felder erzwungene Entladung eine andere Elektronengattung als für die thermische Emission in Frage kommt.

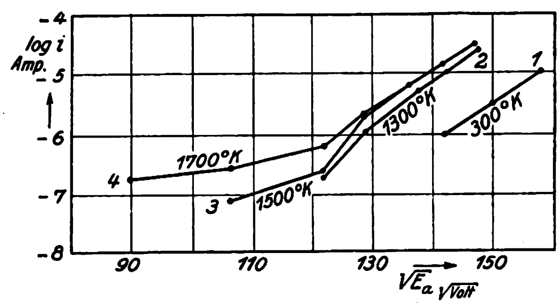


Fig. 52. Durch starke Felder erzwungener Strom bei verschiedenen Kathoden-Temperaturen (nach Research Staff of the G. E. Co., London).

Aus einer Untersuchung der General Elektric Co[1]. kann jedoch entnommen werden, daß die von MILLIKAN und EYRING beobachtete Temperaturunabhängigkeit vielleicht nur durch eine spezielle Art der Entladung, die lediglich von einzelnen Spitzen ausgeht, vorgetäuscht wird. Als Kathode diente bei dieser Untersuchung entweder ein bogenförmig ausgespannter Wolframdraht von 0,2 bis 0,015 mm Durchmesser, dem noch einzelne feine Wolframdrahtbürsten (Drahtstärke 0,02 bis 0,002 mm Durchmesser) aufgesetzt werden konnten, oder nur eine einzelne Spitze aus dünnstem Wolframdraht und als Anode ein kreisrundes (~ 2 cm Durchmesser) Wolfram- oder Nickelblech in ~ 0,3 cm Abstand von der Kathode. Die aufgenommenen Werte ergeben bei der Darstellung von log i über $\sqrt{E_a}$ in Übereinstimmung mit der Theorie gerade Linien, die sich ebenso wie bei den vorigen Versuchen bei Reinigung der Kathode durch Ausglühen parallel verschieben, wobei der kritische Gradient, der bei dieser Anordnung allerdings nur angenähert bestimmt

[1]) Research Staff of the Gen. El. Co., Phil. Mag. 1, 609. 1926.

werden kann, von $0{,}5 \cdot 10^6$ bis auf $3 \cdot 10^6$ Volt/cm zunimmt. Den Einfluß der Temperatur auf die Entladung einer gut gereinigten Kathode zeigt Fig. 52. Die Kurven setzen sich aus zwei Teilen mit deutlichen Neigungsverschiedenheiten zusammen. Die Kurventeile bei den niedrigen Spannungen besitzen geringere Neigung, die sich außerdem, soweit dies aus den wenigen Messungen geschlossen werden kann, mit der Temperatur in dem von der Theorie geforderten Sinne (Fig. 47) ändert. In diesem Spannungsbereich handelt es sich also anscheinend um einen von der ganzen Drahtoberfläche gleichmäßig ausgehenden thermischen Emissionstrom, der durch den Einfluß des äußeren Feldes vergrößert wird. In den oberen Teilen der Kurven bei den stärkeren Feldern scheint dagegen der überwiegende Teil der Entladung von einzelnen bevorzugten Spitzen auszugehen, an denen eine bedeutend höhere Feldstärke (hoher Grob-Fein-Faktor) besteht, wie aus der größeren Steilheit der Kurven geschlossen werden kann. Bei MILLIKAN und EYRING scheint ebenfalls diese zweite Art der Entladung vorgelegen zu haben. Wie es allerdings zu erklären ist, daß sich in diesem Gebiet der Einfluß der Glühtemperatur so viel weniger bemerkbar macht, muß noch dahingestellt bleiben.

Über den Einfluß der Unreinigkeiten auf die Entladungscharakteristik stimmen die mitgeteilten Beobachtungen aller Untersuchungen recht gut überein. Aus den Versuchen der General Electric Co. geht noch hervor, daß diese Verunreinigungen, wie schon bei der Bestimmung der Ionenemission der Metalle festgestellt wurde, in der Hauptsache durch Alkalimetalle gebildet werden, die erst nach längerem und hohem Erhitzen von der Kathode verdampfen. Wird nämlich auf das Anodenblech etwas Natriumphosphat aufgetragen, der Heizdraht durch Ausglühen gereinigt, bis sich eine dem sauberen Zustand entsprechende Entladecharakteristik eingestellt hat, und darauf die Anode durch Elektronenbombardement zum Glühen gebracht, so daß das Natriumphosphat verdampft und sich auf allen Röhrenteilen, einschließlich der Kathode, niederschlagen kann, so verschiebt sich die Entladecharakteristik wieder zu kleineren Feldstärken bis auf die Werte eines frischen, ungereinigten Drahtes. Es scheint also der bei frischen, ungereinigten Drähten beobachtete kritische Gradient angenähert dem des Natriums zu entsprechen. Eine Erhöhung des Gasdruckes, die z. B. durch Erhitzen eines vorher nicht geglühten Anodenbleches erreicht werden kann, ist nach den Versuchen der General Electric Co. ohne bedeutenden Einfluß auf die Entladecharakteristik einer gut gereinigten Kathode, wenigstens solange der Druck kleiner als $\sim 10^{-4}$ mm Hg bleibt.

Was die theoretische Diskussion des Einflusses von Fremdatomen an der Oberfläche bei starken Feldern betrifft, so wird man von vornherein sagen können, daß elektropositive Atome einen viel größeren Einfluß auf die Emission haben werden, als bei schwachen Feldern. Denn bei der Besprechung der Dipoltheorie (Kap. 8) hatten wir gesehen, daß bei schwachen Feldern die Austrittsarbeit wegen der großen Entfernung der Potentialschwelle von der Beschaffenheit eines größeren Teiles der Kathodenfläche abhängt, so daß eine ungleichmäßige Verteilung der Fremdatome nur geringen Einfluß hat. Anders liegen die Verhältnisse bei größeren äußeren Feldstärken, wo die Potentialschwelle

Tabelle 22.
Kritische Potentialgradienten.

Beobachter	experimentell			theoretisch
	Kathodenmaterial	frische Kathode	gut gereinigte Kathode	nach SCHOTTKY
ROTHER[1])	Tantal	$0{,}5 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$	W $10 \cdot 10^6$
MILLIKAN und EYRING[2])	thorierter W-Draht	$0{,}2 \cdot 10^6$	$0{,}75 \cdot 10^6$	
Gen. El. Co.[3])	W-Draht	$0{,}5 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$	Na $0{,}3 \cdot 10^6$

immer näher an die Oberfläche heranrückt, so daß schließlich die erwähnte Schleusenwirkung zur Geltung kommt, bei der die Austrittsarbeit nur von dem Zustand des Oberflächenelements, an dem der Austritt erfolgt, abhängt. Es muß daher der erzwungene Elektronenstrom durch einige elektropositive Atome („geöffnete Schleusen") sehr stark beeinflußt werden, während eine geringe Zahl elektronegativer Atome den Strom nur unwesentlich (an einzelnen Stellen) blockiert. Vielleicht sind die elektropositiven Verunreinigungen zum Teil die Ursache, daß die Entladung bei großen Feldstärken immer nur von einzelnen Stellen ausgeht, und daß die kritischen Gradienten bei allen Materialien geringer sind, als sich aus der SCHOTTKYschen Berechnung ergibt.

In Tabelle 22 seien zum Schluß nochmals vergleichshalber die verschiedenen beobachteten und theoretischen kritischen Gradienten zusammengestellt. Als kritischer Gradient wurde allerdings bei den

[1]) F. ROTHER, Ann. d. Phys. 81, 317. 1926.
[2]) R. A. MILLIKAN und C. F. EYRING, Phys. Rev. 27, 51. 1926.
[3]) Research Staff of the Gen. El. Co., Phil. Mag. 1, 609. 1926.

Messungen die Feldstärke bei 10^{-11} Amp bezeichnet, während wir die Rechnung für 10^{-6} Amp. Grenzstrom anstellten. Die beobachteten Abweichungen können jedoch auch dadurch nicht im vollen Umfange erklärt werden, da die entsprechende Korrektur nur eine Verringerung des theoretischen Gradienten um ca. 10—15% bedingt.

Zwölftes Kapitel.

Schwankungserscheinungen.

§ 1. Der Schroteffekt.

Bei unseren thermodynamischen Betrachtungen war angenommen worden, daß alle berechneten Ereignisse, wie z. B. die thermische Elektronenemission einer glühenden Kathode, mit vollkommener Gleichmäßigkeit und zeitlicher Konstanz vor sich gehen. In Wirklichkeit ist dies aber nicht der Fall, da die Elektrizität nicht in der Form eines homogenen Fluidums, sondern in einzelnen Elementarquanten — den Elektronen — das Vakuum passiert. Es wird daher auch der von einer Glühkathode ausgehende Elektronenstrom nicht durch einen gleichmäßig fließenden Strom, sondern durch einen Hagel von Ladungsquanten dargestellt, der entsprechend den zufälligen Häufungen in der Zahl der austretenden Elektronen gewissen unregelmäßigen Schwankungen unterworfen ist. Es sind diese Schwankungserscheinungen, die von Schottky[1]) vorhergesagt und theoretisch untersucht wurden, in den letzten Jahren experimentell einwandfrei nachgewiesen worden. Da es sich dabei um Wirkungen einer großen Zahl gleichartiger, nicht zusammenhängender Teilchen handelt, wird diese auf der quantenhaften Konstitution der Elektrizität beruhende Erscheinung von Schottky als Schroteffekt bezeichnet.

Eine mathematische Behandlung dieses Problems ist möglich unter der Annahme, daß der Übergang eines Ladungsquants zwischen Kathode und Anode einen Elementarvorgang darstellt, dessen Eintreten in keinem zeitlichen Zusammenhang mit dem Übergang irgendeines anderen Ladungsteilchens steht, da sich dann auf diesen Elektrizitätsübergang die Wahrscheinlichkeitsgesetze für die gänzlich ungeordnete Verteilung von gleichartigen Elementarereignissen anwenden lassen. Daß diese Annahme tatsächlich weitgehend erfüllt ist, haben wir bereits in Kap. 4, § 5, gesehen. Bezeichnen wir mit N die über große Zeiträume gemittelte Zahl von sekundlich übergehenden Elementarladungen, mi n_τ die in

[1]) W. Schottky, Ann. d. Phys. 57, 541. 1918 und 68, 157. 1922.

einem bestimmten Zeitintervall τ übergehende Zahl, die wegen der Schwankungen im allgemeinen nicht gleich $N\cdot\tau$ ist, so gilt für die Schwankungszahl $\mathfrak{n}_\tau$ die Definition:

$$\mathfrak{n}_\tau = n_\tau - N\cdot\tau$$

Findet nun in dem Zeitintervall τ eine große Zahl von Elementarereignissen statt, so gilt das bekannte Schwankungsgesetz

$$\overline{\mathfrak{n}_\tau^2} = N\cdot\tau. \tag{128}$$

Bezeichnen wir ähnlich mit $i_0 = e\cdot N$ den ebenfalls über lange Zeiträume gebildeten Mittelwert des Entladungsstromes, mit i_τ den Mittelwert des Stromes während des Zeitintervalls τ, so gilt für die mittlere Stromschwankung j_τ

$$j_\tau = i_\tau - i_0 = \frac{e\,\mathfrak{n}_\tau}{\tau},$$

wobei e die Elementarladung jedes einzelnen Teilchens bedeutet. Für das mittlere Stromschwankungsquadrat $\overline{j_\tau^2}$ können wir zufolge dieser Beziehungen schreiben

$$\overline{j_\tau^2} = \frac{e^2}{\tau^2}\,\overline{\mathfrak{n}_\tau^2} = \frac{e^2}{\tau^2}\,N\,\tau$$

oder

$$\overline{j_\tau^2} = \frac{i_0\,e}{\tau}. \tag{129}$$

In dieser Formel treten zwar die theoretischen Zusammenhänge des Schroteffektes sehr klar hervor, sie kann jedoch praktisch noch nicht verwertet werden, da die direkte Messung des mittleren Stromschwankungsquadrates nicht möglich ist.

Um eine experimentelle Nachprüfung zu ermöglichen, wurde daher von SCHOTTKY der Fall untersucht, bei dem parallel zu der Entladungsröhre ein Schwingungskreis liegt. Gemessen wird das an den Enden des Schwingungskreises auftretende mittlere Spannungsschwankungsquadrat $\overline{v^2}$ (abzüglich der Gleichstromkomponente) entweder direkt oder nach Durchgang durch einen Verstärker, der in praxi zur Wahrnehmbarmachung der sehr geringen Effekte (entsprechend 10^{-14} bis 10^{-18} Volt-Ampere) stets nötig ist. Die Berechnung von $\overline{v^2}$ (zunächst direkt) gestaltet sich sehr einfach, wenn das „Spektrum" des betreffenden primären[1]) Stromschwankungseffektes bekannt ist[2]). Bedeutet nämlich

---

[1]) D. h. des Effektes, der bei vollständig festgehaltenen Elektrodenspannungen auftreten würde.

[2]) Vgl. hierzu die allgemeine Überlegung bei W. SCHOTTKY, Phys. Rev. 28, 84. 1926.

c^2 die mittlere spektrale Intensität der Stromschwankung, d. h. den quadratischen Mittelwert aller in einer Fourier-Integralstellung der Stromschwankung auftretenden Einzelschwingungsamplituden der primären Stromschwankung, berechnet in der Umgebung einer Frequenz ν und bezogen auf die Einheit $\Delta\nu = 1$ des Frequenzintervalls, so läßt sich zeigen, daß einfach gesetzt werden kann[1])

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty \tfrac{1}{2}\, c^2 Z^2 \, d\nu. \tag{130}$$

Hierbei bedeutet Z den Absolutbetrag des gesamten Scheinwiderstandes der Meßanordnung, gemessen von zwei mit Kathode und Anode direkt verbundenen Punkten aus. Bei der erwähnten Schwingungskreisschaltung ist in erster Näherung[2])

$$Z = \omega_0^2 L^2 \frac{x^2}{(1 - x^2)^2 + r^2 x^2} \tag{131}$$

wo ω_0 die Eigen-Kreisfrequenz des Schwingungskreises, L dessen Induktivität, r die Dämpfungskonstante $\frac{R}{\omega_0 L}$ und x das Verhältnis $\frac{\omega}{\omega_0}$ bedeutet.

Der individuelle Charakter des zu untersuchenden Schwankungseffektes geht in (130) ausschließlich durch den Wert des spektralen Intensitätswertes c^2 der Stromschwankung ein, den wir für den Schroteffekt mit c_S^2 bezeichnen. Die Aufgabe ist also, c_S^2 zu berechnen. Durch Anwendung der Fourieranalyse, unter Verwertung der Unabhängigkeitsannahme für den Austritt der einzelnen Elektronen, findet Schottky[3]):

$$c_S^2 = 4\, e\, i_0 \tag{132}$$

Hiernach ist die mittlere spektrale Stromintensität des Schroteffektes von der Frequenz unabhängig, der Gleichstromstärke proportional und in ihrer Größe durch die Elementarladung eines Elektrons bestimmt.

Das mittlere Spannungsschwankungsquadrat des Schroteffektes an einer beliebigen Anordnung mit der erwähnten Gesamtimpedanz Z ist nach (130) und (132) gegeben durch:

$$\overline{v_S^2} = \frac{e\, i_0}{\pi} \int_0^\infty Z^2 \, d\omega \tag{133}$$

---

[1]) W. Schottky a. a. O., S. 95.

[2]) Genaue Formel vgl. W. Schottky a. a. O. S. 96.

[3]) W. Schottky, Ann. d. Phys. 57, 559. 1918. Es ist dort noch ein Faktor 2 unterschlagen (vgl. Ann. d. Phys. 68, 157. 1922). Die Umrechnung des Fourier-Summengliedes C_k^2 auf c^2 erfolgt durch Multiplikation mit der Fourierperiode $\mathfrak{T}$.



wobei $d\nu = \frac{d\omega}{2\pi}$ in (130) eingesetzt ist. Für den selektiven Schwingungskreis (nach [131]) wird das Integral gleich $\frac{\omega_0 \pi}{2r} = \frac{\omega_0^2 L \pi}{2R}$ (R Widerstand der Schwingungsspule), mithin

$$\overline{v_s^2} = e\, i_0 \frac{\omega_0}{2\, r} = e\, i_0 \frac{\omega_0^2 L}{2R} \tag{134}$$

Für r ist genauer die Kombinationsdämpfung $\frac{R}{\omega_0 L} + \frac{\omega_0 L}{R_1}$ einzusetzen, wobei R_1 den zum Schwingungskreis parallel liegenden Ohmschen Widerstand der Glühkathodenröhre bedeutet; in $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ ist in der Kapazität C die Röhrenkapazität mit zu berücksichtigen. Eine von allen speziellen Annahmen und Vernachlässigungen freie Auswertung von (133) ist möglich, wenn man Z in Abhängigkeit von ω empirisch ermittelt und dann graphisch integriert.

Die Messung des Schroteffektes erfolgt, wie erwähnt, in Wirklichkeit in der Weise, daß man die Spannungsschwankung verstärkt und sodann das mittlere Spannungsschwankungsquadrat an einem Endinstrument (Vakuumthermoelement, Röhrendetektor, früher auch ein Kopfhörer) mißt. Ist β das durch die Apparateigenschaften völlig gegebene und im allgemeinen von der Frequenz abhängige Verhältnis zwischen der Spannungsamplitude $V(\omega)$ einer Partialschwingung ω am Meßinstrument und der entsprechenden Amplitude $v(\omega)$ vor dem Verstärker, so ist allgemein der am Endapparat auftretende Gesamtmittelwert $\overline{V^2}$ gegeben[1]) durch:

$$\overline{V^2} = \int_0^\infty \tfrac{1}{2} \beta^2 c^2 Z^2 \, d\nu. \tag{130a}$$

Für den Schroteffekt ($c_S^2 = \text{konst}$) ist speziell:

$$\overline{V_S^2} = \frac{e\, i_0}{\pi} \int_0^\infty \beta^2 Z^2 \, d\omega. \tag{133a}$$

Hier ist $\overline{V_S^2}$ entweder die direkt gemessene, dem Ausschlag des Anzeigeinstrumentes proportionale Größe[2]); dann muß zur Prüfung der Beziehung (133a) die Frequenzabhängigkeit von Z und β hinreichend

[1]) W. Schottky, Phys. Rev. 28, 86. 1926.

[2]) So bei dem von Hull und Williams (s. w. u.) benutzten Röhrendetektor, bei hinreichend kleinen Amplituden oder dem von Johnson (§ 2) benutzten Thermoelement mit frequenzunabhängigem Widerstand.

genau experimentell ermittelt und das Integral in (133a) graphisch ausgewertet werden. Oder $\overline{V_S^2}$ wird erst durch eine jedesmal im Anschluß an die Schroteffektmessung vorgenommene Eichung bestimmt; hierbei geht man in der Weise vor, daß man eine meßbare, durch Spannungsteiler auf einen kleinen errechenbaren Bruchteil reduzierte rein sinusförmige Spannung vom Effektivwert v_1 und der Eigenfrequenz ω_0 des Schwingungskreises[1]) an den Eingang des Verstärkers legt. Man erhält dann am Endapparat einen Effektivwert

$$V_1^2 = \beta_0^2 v_1^2 \tag{135}$$

wobei β_0 den Verstärkungsfaktor für die Frequenz ω_0 bezeichnet. Indem man v_1 so einstellt, daß $V_1^2 = \overline{V_S^2}$ wird (Gleichheit der Ausschläge an einem den quadratischen Mittelwert messenden Endinstrument) erhält man die Beziehung

$$\frac{e\, i_0}{\pi} = \frac{\beta_0^2}{\int\limits_0^\infty \beta^2 Z^2 \, d\omega} \cdot v_1^2. \tag{136}$$

Diese Art der Messung hat den Vorzug, daß bei einer Variation des Verstärkungsgrades β zwischen letzter Eichung und Messung der Faktor der rechten Seite in erster Näherung ungeändert bleibt, da β hierbei annähernd proportional β_0 variiert.

Die Gleichungen (133a) und (136) enthalten die allgemeinsten Anweisungen, die skizzierte Theorie des Schroteffektes experimentell zu prüfen bzw. das Elementarquantum e durch Messung aller anderen darin auftreten den Größen auf einem neuen Wege experimentell zu bestimmen.

Entsprechende, zum Teil etwas speziellere Ergebnisse wurden auf anderem Rechnungswege durch Fürth[2]), Ornstein und Burger[3]), Frey[4]) und Campbell[5]) erhalten.

Die erste experimentelle Untersuchung zur Bestimmung des Elementarquantums aus dem Schroteffekt stammt von Hartmann[6]). Die Resonanzfrequenz des Schwingungskreises wurde dabei zwischen $\omega_0 = 1500$ bis 15000, also im Bereich der hörbaren Frequenzen variiert und die Spannung des Schroteffektes durch Vergleich der Lautstärke mit der bekannten Spannung v_1 festgestellt. Da der Vergleich jedoch subjektiv

---

[1]) Bzw., wenn die Selektivität im Verstärker liegt, des Verstärkers. Vgl. w. u. Williams und Vincent.

[2]) R. Fürth, Phys. ZS. **23**, 354. 1922.

[3]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, Ann. d. Phys. **70**, 622. 1923.

[4]) Th. C. Frey, Journ. Frankl. Inst. **199**, 203. 1925.

[5]) N. Campbell, Phil. Mag. **50**, 81. 1925.

[6]) C. A. Hartmann, Ann. d. Phys. **65**, 51. 1921.



mit Kopfhörer vorgenommen wurde, wobei die richtige Registrierung von $\overline{V^2}$ nicht gewährleistet ist[1]), und da sich ferner bei diesen tieferen Frequenzen dem Schroteffekt noch der im nächsten Paragraph behandelte Funkeleffekt überlagert, ergab sich bei dieser HARTMANNschen Untersuchung, auch nach Korrektion eines Rechenfehlers[2]), das elektrische Elementarquantum nur mit beträchtlichen Abweichungen gegenüber dem Standardwert. Eine bedeutend bessere Übereinstimmung wurde von HULL und WILLIAMS[3]) bei einer Frequenz von 750000 ~/sec gefunden. Mit Hilfe eines abgestimmten Hochfrequenzverstärkers, eines empfindlichen Thermoelementes und eines Hilfssenders konnten sie dabei eine objektive Messung der Schroteffektspannung durchführen. Die daraus errechneten e-Werte weichen im Mittel nur $\frac{1}{3}$ % von dem Standardwert ab, während die größte Abweichung 2 % beträgt.

Die bisher genaueste Messung des Elementarquantums nach dieser Methode stammt von WILLIAMS und VINZENT[4]). Diese Autoren wählen statt des Schwingungskreises einen OHMschen Widerstand, so daß Z in (136) frequenzunabhängig und gleich R wird, und aus (136), bei Auflösung nach e, folgt:

$$e = \frac{\pi}{i_0} \frac{\overline{V_1^2}}{R^2 \int\limits_0^\infty \left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)^2 d\omega}. \tag{137}$$

$\frac{\beta}{\beta_0}$ ist hier die relative Verstärkung, bezogen auf die Maximalverstärkung. Bei der genaueren Berechnung muß natürlich der in Wirklichkeit vorhandene schwache Frequenzgang von Z (durch Röhrenkapazitäten usw.) berücksichtigt werden.

Durch solche Messungen gelang WILLIAMS und VINZENT bei Frequenzen von 146000 und 114250 ~/sec eine Bestimmung des elektrischen Elementarquantums, die im Mittel tatsächlich dem genauen MILLIKANchen Standardwert

$$e = 1{,}5913 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb}$$

(mit einem größten Fehler von ~ 1 %) entsprach. Eine noch exaktere

[1]) Vgl. R. FÜRTH, Phys. ZS. 23, 354—362. 1922. Den spezielleren Deutungsversuchen FÜRTHS können wir uns aus Gründen, die in der Phys. ZS. 24, 19—21. 1923 entwickelt sind, nicht anschließen.

[2]) J. B. JOHNSON, Ann. d. Phys. 67, 154. 1922; W. SCHOTTKY, Ann. d. Phys. 68, 157. 1922.

[3]) A. W. HULL und N. H. WILLIAMS, Phys. Rev. 25, 147. 1925.

[4]) N. H. WILLIAMS und H. B. VINZENT, Phys. Rev. 28, 1250. 1926.

Durchführung der Messungen läßt eine weitere Herabsetzung der Fehlergrenze erwarten.

Erwähnt werden möge jetzt noch der Einfluß der Raumladung auf den Schroteffekt. HULL und WILLIAMS[1]) sowie JOHNSON[2]) beobachteten eine Verringerung des Schroteffektes durch die Raumladung bis auf wenige Prozente des theoretischen Wertes. Von CAMPBELL[3]) wurde daher die Vermutung ausgesprochen, daß sich im Raumladungsgebiet die Elektronen mit gleichmäßigeren Abständen folgen. Man kann sich den Effekt wohl am einfachsten dadurch erklären, daß die Raumladung die spontanen Änderungen des Emissionsstromes in derselben Weise herabdrückt wie z. B. die durch Änderung der Kathodentemperatur bewirkten. Von Interesse ist fernerhin noch, daß HULL und WILLIAMS den Schroteffekt bei der Sekundäremission von Elektronen im gleichen Umfange wie bei der Primäremission feststellen konnten.

§ 2. Der Funkeleffekt.

Außer dem Schroteffekt läßt sich besonders bei großen Emissionsströmen und geringen Frequenzen ein weiterer von JOHNSON[2]) entdeckter Schwankungseffekt beobachten, der an dem angelegten Schwingungskreis Spannungsschwankungen hervorruft, die unter Umständen dem 100- bis 1000fachen Betrag der Schroteffektschwankungen entsprechen. JOHNSON schließt aus seinen Beobachtungen, daß für das Auftreten soviel größerer Schwankungen eine neuartige Ursache angenommen werden muß, und er sieht diese in spontanen Veränderungen der Oberfläche, die das Emissionsvermögen für Elektronen in unregelmäßig fluktuierender Weise verändern. Von SCHOTTKY[4]) wurde dieser Effekt, den er im Gegensatz zum Schroteffekt als Funkeleffekt bezeichnet, theoretisch genauer untersucht, wobei sich eine recht gute Übereinstimmung zwischen den Messungen JOHNSONS und den nach dieser Theorie zu erwartenden Erscheinungen ergab.

Bei einer näheren Betrachtung der von JOHNSON wiedergegebenen Kurven zeigt sich zunächst eine Abhängigkeit der Spannungsschwankungen vom Emissionsstrom, derart, daß diese zwar bei kleinen Strömen in Übereinstimmung mit der Theorie des Schroteffektes (Gleichung 134) linear, aber bei größeren Strömen quadratisch mit dem Strom zunehmen. Eine noch ausgeprägtere Abweichung zeigt sich jedoch bei Veränderung

---

[1]) A. W. HULL und N. H. WILLIAMS, Phys. Rev. 25, 147. 1925.
[2]) J. B. JOHNSON, Phys. Rev. 26, 71. 1925.
[3]) N. CAMPBELL, Phil. Mag. 50, 81. 1925.
[4]) W. SCHOTTKY, Phys. Rev. 28, 74. 1926.

der Frequenz. Wird nämlich das Verhältnis des bei den Messungen beobachteten mittleren Spannungsquadrates $\overline{V^2_{beob}}$ zu dem nach Gleichung (134) berechneten Spannungsquadrat $\overline{V^2_{ber}}$ als Funktion der Eigenfrequenz des Schwingungskreises dargestellt, wie Fig. 53 und 54 für Wolfram- und Oxydkathoden zeigen (der Emissionsstrom wurde bei Aufnahme dieser Werte konstant gleich 5 mA gehalten), so besitzt dieses Verhältnis nur bei hohen Frequenzen den Wert 1 und nimmt bei geringeren Frequenzen, vor allem bei den Oxydkathoden, bis auf bedeutend größere Werte zu. Während also bei den höheren Frequenzen der Schroteffekt allein die beobachtbaren Schwankungserscheinungen beherrscht, überwiegt bei niedrigen Frequenzen der Funkeleffekt.

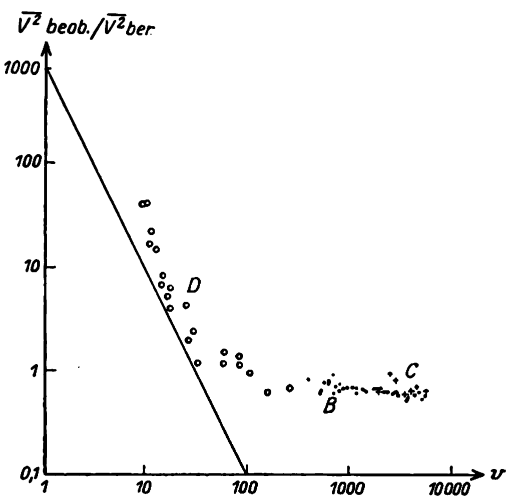


Fig. 53. Die von JOHNSON bei Wolfram (i_s = 5 m A konst.) beobachteten Schwankungserscheinungen als Funktion der Frequenz.

Ebenso wie beim Schroteffekt wird man jetzt nach dem unabhängigen Elementarvorgang der Schwankungserscheinung zu suchen haben. Nach JOHNSONS Deutung wird man erwarten, daß die beim Funkeleffekt anzunehmenden primären Schwankungen nicht die Zahl der übergehenden Ladungsteilchen betreffen, sondern die Disposition einer Oberflächenstelle, während eines gewissen Zeitraumes vermehrte oder verminderte Ströme auszusenden. Die Zahl der infolge dieser Disposition über-

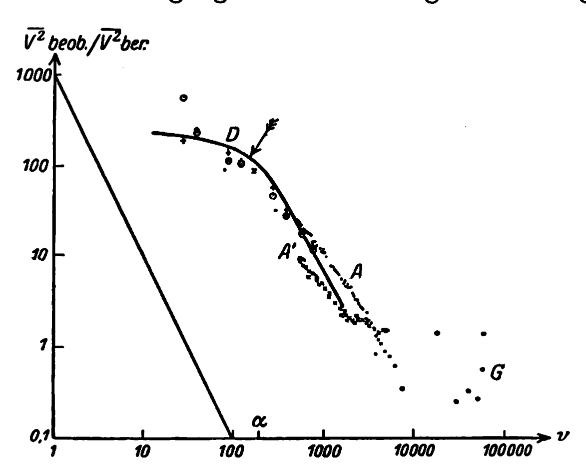


Fig. 54. Die von JOHNSON bei Oxydkathoden (i_s = 5 mA konst.) beobachteten Schwankungserscheinungen als Funktion der Frequenz.

gehenden Ladungsteilchen hängt dann aber noch von der Zeitdauer dieser Disposition ab, so daß beim Funkeleffekt noch eine charakteristische Größe von der Dimension einer Zeit auftritt, die sich in ihrem Verhältnis zur Eigenperiode des Schwingungskreises in irgendeiner Weise geltend machen wird und demnach gegenüber dem Schroteffekt, der eine solche charakteristische Zeitkonstante nicht enthält, Abweichungen im Frequenzgang hervorrufen wird. Die einfachste Annahme, die sich bietet, ist die, das Auftreten eines einzelnen Fremdatoms in der Oberfläche als unabhängigen Elementarvorgang anzusehen, durch den nach den Betrachtungen im Kap. 8 eine lokale Veränderung der Emissionsfähigkeit der Oberfläche im positiven wie negativen Sinne hervorgerufen werden kann. In dem gleichen Kapitel haben wir außerdem gesehen, daß tatsächlich, wenigstens solange die Besetzung nicht zu dicht ist ($\Theta \lesssim 0{,}8$), eine gegenseitige Beeinflussung der Fremdatome nicht vorhanden zu sein scheint, daß vielmehr jedes einzelne einen gleichen Beitrag zur Veränderung der Austrittsarbeit beisteuert, und damit auch eine in erster Näherung temperaturunabhängige relative Änderung des Emissionsstromes hervorruft. Wir können daher für den positiven oder negativen Zusatzstrom γ eines einzelnen Fremdatoms schreiben

$$\gamma = \mathrm{f}\ \mathrm{i}_0 \tag{138}$$

wobei i_0 den mittleren Strom pro Flächeneinheit und f den „Funkelfaktor" bedeutet, der, wie gesagt, in erster Annäherung als unabhängig von der Größe des Stromes, d. h. von der Temperatur und Besetzung angenommen werden kann. Dieser Zusatzstrom γ, der von jedem Fremdatom hervorgerufen wird, dauert solange an, wie sich das Fremdatom, das durch Diffusion aus dem Innern der Kathode (Thorium), durch Aufprall von Gas- oder Dampfatomen, oder auch durch Zerfall des Kathodenmaterials in einzelne Komponenten (bei Oxyden) an die Oberfläche gelangen kann, in dieser befindet. Man hat also, um die Wirkung des Zusatzstromes auf die Schwankungen zu berechnen, das Gesetz der Verweilzeit der Fremdatome in der Oberfläche einzuführen, das statistisch offenbar dadurch gegeben sein wird, daß nach einer Zeit Δt von den N_1 anfangs vorhandenen individuellen Fremdatomen nur noch $N_1 e^{-\alpha \Delta t}$ in der Oberfläche vorhanden sind; α bedeutet dabei die reziproke Lebensdauer der Fremdatome.

Ebenso wie beim Schroteffekt können wir jetzt den durch den Schwingungskreis fließenden Schwankungsstrom durch Fourieranalyse in einzelne Komponenten zerlegt denken. SCHOTTKY errechnet auf diesem Wege die analog wie im vorigen Paragraphen definierte mittlere Schwan-



kungsintensität c_F^2 des Funkeleffektes in der Umgebung der Frequenz ω zu:

$$c_F^2 = 4 N f^2 i_0^2 \frac{\alpha}{\alpha^2 + \omega^2} \tag{139}$$

wobei N die mittlere Zahl der Frematome pro Oberflächeneinheit bedeutet.

Der Vergleich von (139) mit der entsprechenden Gleichung (132), $c_S^2 = 4\, e\, i_0$ für den Schroteffekt läßt deutlich erkennen, inwiefern sich die beiden Effekte voneinander unterscheiden. Man sieht einerseits das Anwachsen des Funkeleffekts bei Verkleinerung von ω und andererseits das Überwiegen des Funkeleffekts über den Schroteffekt bei starken Emissionsströmen i_0.

Bei den praktischen Messungen werden nun allerdings nicht diese mittleren Stromschwankungsquadrate einer einzelnen Frequenz gemessen, sondern die Spannungsschwankungsquadrate $\overline{V^2}$, die vom gesamten Schwankungsstrom an einem selektiven Schwingungskreis erzeugt werden. Die wiedergegebenen Kurven JOHNSONS stellen $\frac{\overline{V^2_{beob}}}{\overline{V^2_{ber}}}$ dar, wobei $\overline{V^2_{ber}}$ aus der Schroteffekttheorie berechnet wurde. Bei genügend selektiven Schwingungskreisen ist jedoch, wie SCHOTTKY gezeigt hat, dieses Verhältnis gleich dem Verhältnis der entsprechenden Stromschwankungsgrößen $\frac{c^2_{beob}}{c^2_{ber}}$ oder, da der beobachtbare Effekt die Summe vom Schrot- und Funkeleffekt darstellt.

$$\frac{\overline{V^2_{beob}}}{\overline{V^2_{ber}}} = \frac{c_F^2}{c_S^2} + 1. \tag{140}$$

In dem Gebiete, wo $c_F^2 \gg c_S^2$ ist, gibt also der von JOHNSON aufgetragene Wert das Verhältnis der quadratischen spektralen Intensitäten der beiden Effekte wieder, während im Gebiet des verschwindenden Funkeleffektes das aufgetragene Spannungsverhältnis in den konstanten Wert 1 übergeht.

Auf Grund dieser einfachen Überlegung können wir jetzt das Verhältnis der für c_S^2 und c_F^2 berechneten Ausdrücke (132) und (139) quantitativ mit den JOHNSONschen Beobachtungen vergleichen. Zunächst die Frequenzabhängigkeit, die durch Messung von $\frac{\overline{V^2_{beob}}}{\overline{V^2_{ber}}}$ bei verschiedener Resonanzfrequenz der angelegten Schwingungskreise



gewonnen wird. In dem Gebiet, in dem der Funkeleffekt überwiegt, ist der Frequenzgang dieses Verhältnisses offenbar durch den Frequenzgang von $\overline{c_F^2}$ gegeben, also bis auf von ω_0 unabhängige Faktoren von der Form

$$\frac{1}{1 + \frac{\omega_0^2}{\alpha^2}}$$

Im doppelt logarithmischen Maßstab ist diese Kurve in Fig. 55 dargestellt. Außerdem wurde versucht, diese theoretische Kurve in die Fig. 54 so einzuzeichnen, daß sie die experimentellen Beobachtungen einigermaßen wiedergibt. Man sieht, daß bei überwiegendem Funkeleffekt die Neigung der Kurve im Gebiet $\omega_0 \gg \alpha$ ziemlich mit der Neigung der von JOHNSON beobachteten Kurven übereinstimmt, was durch die eingezeichneten Geraden verdeutlicht wird. Von dem Umbiegen in die Horizontale bei geringen Frequenzen ist bei den Untersuchungen der Wolframkathode noch nichts zu bemerken, dagegen kann man bei den Oxydkathoden wohl den Ansatz zu einem solchen Umbiegen in dem Gebiet des Punktes D entdecken. Der Punkt $\omega = \alpha$ würde dabei an der durch den Pfeil bezeichneten Stelle liegen und etwa dem Werte $\nu = 160$, also $\omega \sim 1000$ entsprechen. Die mittlere Verweilzeit der Fremdatome in der Oxydfläche wäre also zu etwa $\frac{1}{1000}$ Sekunde anzunehmen, während sie bei den Wolframkathoden größer als $\frac{1}{20}$ Sekunde sein müßte. Natürlich haben diese Resultate nur provisorischen Charakter und müßten vor allem durch Ausdehnung der Messungen nach tieferen Frequenzen hin nachgeprüft werden. Was die Abhängigkeit des Effektes vom Emissionsstrom betrifft, so sehen wir tatsächlich die von JOHNSON beobachtete quadratische Zunahme bestätigt. Allerdings gilt dieses quadratische Gesetz nach (139) theoretisch nur unter der Annahme, daß N, f und α von der Temperatur, durch die ja i_0 verändert wird, nicht übermäßig stark abhängig sind, was wohl für f

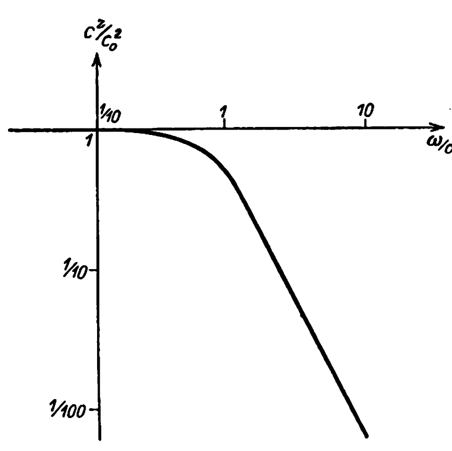


Fig. 55. Der theoretische Frequenzgang des Funkeleffektes (nach SCHOTTKY).

stets angenähert zutrifft, aber nicht immer für N und a, wie wir im Kap. 8 sahen[1]).

Von Interesse ist schließlich noch die Frage, ob eine wenigstens größenordnungsmäßige Bestimmung der Besetzungszahlen pro Oberflächeneinheit aus dem Funkeleffekt möglich ist. Dazu müßten über den Funkelfaktor f, der ja immer als Faktor f^2 neben N auftritt, gesonderte Angaben vorliegen. Nach den Betrachtungen im Kap. 8 stehen uns diese aber durch Emissionsmessungen an reinen und bedeckten Oberflächen zur Verfügung. Bedeutet Δ b die Differenz der Austrittskonstanten b bei reiner und einatomar mit Fremdatomen bedeckter Oberfläche, so gilt wegen des angenähert additiven Einflusses der einzelnen Fremdatome auf b

$$f = \frac{\Delta b}{N_0 T}$$

wobei N_0, wie im Kap. 8, die Zahl der bei einatomarer Bedeckung in der Oberfläche maximal möglichen Fremdatome bedeutet. Aus den mitgeteilten Werten von Δ b und N_0 (für Th, Cs und O_2 auf W) ergibt sich dabei f in der Größenordnung von $\pm 2 \cdot 10^{14}$. Mit diesem Wert von f erhält man aus den JOHNSONschen Messungen für die Oxydkathoden eine Besetzungsdichte $\Theta \sim \frac{1}{3}$, für die Wolframkathoden jedoch $\Theta < \frac{1}{1000}$. Werden noch die Aussagen über die Verweilzeit berücksichtigt, so ergibt sich, daß bei den Wolframkathoden als Ursache des Funkeleffekts das Auftreffen auf die Drahtoberfläche und das Wiederverdampfen der in der Röhre noch vorhandenen Restgasatome angesehen werden kann, während bei den Oxydkathoden diese Wirkung nicht entfernt zur Erklärung des beobachteten starken Effektes ausreicht. Dessen Ursache scheint vielmehr darin zu bestehen, daß sich Teile des Oxyds selbst in einem ständigen Platzwechsel in der Oberfläche befinden, eine Annahme, die wohl mit den übrigen im Kap. 9 mitgeteilten Beobachtungen an Oxydkathoden in Einklang gebracht werden kann.

[1]) In dem bisher wesentlich beobachteten Gebiet $\omega \gg a$ tritt N und a in (139) nur in dem Produkt $N \cdot a$ auf, das die Zahl der sekundlich pro Flächeneinheit neu auftretenden Fremdteilchen bedeutet. Bei Gaseffekten ist diese Zahl von T unabhängig.



ZWEITER TEIL

Herstellung der Glühelektroden.

Von H. SIMON.

Erstes Kapitel.

Die verschiedenen Arten der Glühelektroden und ihre Herstellung.

§ 1. Einleitung.

Aus dem theoretischen Teil ist ersichtlich, daß es mehrere Arten von Glühelektroden gibt, erstens solche, die überwiegend Elektronen, zweitens solche, die überwiegend Ionen und drittens solche, die sowohl Elektronen wie Ionen in beträchtlicher Menge aussenden. Es soll im folgenden ausführlich nur die Herstellung von Elektronen aussendenden Glühelektroden angegeben werden, da die beiden anderen Arten zu sehr von der jeweiligen Vorgeschichte, Art der Behandlung und Betriebszeit abhängen und kaum reproduzierbar sind. Dagegen lassen sich für die Herstellung der Elektronen aussendenden Glühkathoden genaue Methoden angeben, die immer wieder reproduzierbare Verhältnisse schaffen. Die Aufzählung aller Herstellungsmethoden, insbesondere für die Oxydkathoden, ist nicht möglich, da beinahe jede Firma, die Glühkathodenröhren herstellt, besondere Verfahren ausgearbeitet hat, die sich meist nur durch geringfügige Abänderungen unterscheiden. Es sollen vielmehr nur die Verfahren angegeben werden, mit denen man sich jede Glühkathode zur Untersuchung ihrer charakteristischen Daten einwandfrei herstellen kann.

Um bei der Behandlung der verschiedenen Glühkathoden die Übersichtlichkeit zu wahren, soll die Trennung in der jetzt üblichen Weise in vier Hauptgruppen vorgenommen werden[1]). Sie erscheint heute zum Teil willkürlich, da sowohl die Art der Herstellung wie auch die Art des Emissionsvorganges innerhalb der einzelnen Gruppen sehr verschieden sein kann. In diesem Kapitel soll zunächst die Berechtigung dieser Einteilung nicht erörtert werden. Die folgenden drei ersten Gruppen umfassen die wichtigsten Glühkathoden und haben in der Technik Anwendung gefunden.

[1]) Vgl. I. Zenneck u. H. Rukop, Drahtl. Telegraphie, 5. Aufl. Verlag F. Enke, Stuttgart 1925.

a) Die Gruppe der blanken, homogenen Metalle:
Die Elektronenemission wird von dem Hauptbestandteil der Glühkathode geliefert. Geringe Zusätze sind als Verunreinigung zu betrachten, deren Einfluß auf die Elektronenemission beseitigt werden muß.

b) Die Gruppe der Metalle mit dünnen (molekularen bzw. atomaren), hochemittierenden metallischen Oberflächenschichten:
Der Hauptbestandteil der Glühkathode ist nur Träger, auf seiner Oberfläche bildet sich durch Diffusion eines Zusatzmetalles aus dem Innern oder durch Anlagerung aus einem umgebenden Metalldampf eine molekulare Schicht, welche für die spezifische Elektronenemission in charakteristischer Weise maßgebend ist. Besondere Bedeutung haben unter Umständen Zwischenschichten.

c) Die Gruppe der Metalle mit relativ dicken Überzügen von Metallverbindungen, meist Oxyden (die Gruppe der sogenannten Wehneltkathoden):
Das Metall des Überzugs bestimmt die Emissionsfähigkeit. Das Kernmetall ist nur Träger der Glühkathode.

Ob die vierte Gruppe von Glühkathoden Berechtigung hat, ist noch nicht entschieden, da in diesem Fall der Emissionsmechanismus noch recht unklar ist. Es handelt sich um

d) die Gruppe der Metalle mit Gasbeladung:
Die spezifische Elektronenemission des Metalls ist durch adsorbierte bzw. okkludierte Gase beeinflußt.

Zur Untersuchung der Elektronenemission eines Metalls stellt man sich, wenn irgend möglich, aus dem Versuchsmaterial einen Draht oder ein dünnes Band her. Die Drahtform ist immer vorzuziehen, da die Gleichmäßigkeit, mit der sich Drähte spritzen oder ziehen lassen, sehr viel größer ist, als diejenige von gewalzten Blechen oder Bändern. Der Walzvorgang ruft sehr starke Schwankungen in der Dicke hervor. Erfolgt nun die Erhitzung der Glühkathoden durch elektrischen Strom, so bewirken Ungleichmäßigkeiten in der Dicke große Temperaturschwankungen, die äußerst unerwünscht sind. Dagegen lassen sich Drähte über sehr große Längen mit solcher Genauigkeit herstellen, daß die Temperatur längs eines Drahtes (abgesehen vom Einfluß der Haltedrähte) praktisch konstant ist. Will man aus besonderen Gründen Bleche verwenden, so wählt man nicht zu lange Streifen und verjüngt sie lieber an den Befestigungsstellen

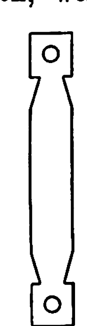


Fig. 56. Besondere Elektrodenform f. Untersuchungen v. Blechen.

gemäß Fig. 56, um die Endabkühlung durch die Haltedrähte so weit wie möglich auszuschalten. Die Dicke der Bleche muß dann an vielen Stellen geprüft werden. Wesentlich vorteilhafter ist es, Bleche indirekt zu heizen, (s. Teil II, Kap. 2, § 3), z. B. durch einseitiges Elektronenbombardement. Drähte haben gegenüber Blechen den weiteren Vorteil, sich sehr dünn herstellen zu lassen, so daß der Endeinfluß der Haltedrähte auch bei relativ kurzen Glühkathoden in vielen Fällen vernachlässigt werden kann.

Zum Vergleich der einzelnen Glühkathoden ist es notwendig, ihre charakteristischen Daten festzulegen. LANGMUIR geht zu diesem Zweck von der „Idealkathode" aus, betrachtet also nur den Teil konstanter Temperatur und bezieht alle Größen auf einen Glühdraht von 1 cm Durchmesser und 1 cm Länge[1]).

Im allgemeinen ist es jedoch üblich, die charakteristischen Daten auf 1 cm^2 Oberfläche zu beziehen.

Es sei:

J_H der Heizstrom in Ampere,
V_H der Spannungsabfall längs der Kathode in Volt,
W die Heizleistung in Watt,
R der Widerstand der Glühkathode in Ohm,
ϱ der spezifische Widerstand des Glühkathodenmaterials,
l die Glühkathodenlänge
d der Durchmesser der Glühkathode,
J_S der von der Glühkathode abgegebene Sättigungsstrom in Ampere,
M die von der Glühkathode abgedampfte Metallmenge in Gramm pro Sekunde,
T die absolute Temperatur.

Man kann dann bei gleicher Oberflächenbeschaffenheit der Idealkathode spezifische Größen: W_1, R_1 usw. einführen, nämlich

$$W_1 = \frac{W}{\pi \, l \cdot d},$$

und

$$R_1 = \frac{R \cdot d^2 \cdot \pi}{4 \cdot l} \text{ und hieraus wiederum}$$

$$J_{H_1} = \frac{J_H}{d^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{2}{\pi}, \quad V_{H_1} = \frac{V_H \cdot \sqrt{d}}{2 \cdot l} \text{ und ferner:}$$

$$J_{S_1} = \frac{J_S}{\pi \, l \cdot d}, \quad M_1 = \frac{M}{\pi \, l \cdot d}.$$

[1]) H. A. JONES u. J. LANGMUIR, Gen. El. Rev. 30, 310. 1927.

W_1, R_1, J_{H_1}, V_{H_1}, J_{S_1} und M_1 sind von den Abmessungen der Kathode unabhängig, also für jedes Kathodenmaterial charakteristisch.

Für die Praxis ist die ebenfalls von den Abmessungen unabhängige Größe $\frac{J_S}{W}$ wichtig, da sie in vielen Fällen als Maß für die Temperatur benutzt werden kann. Man nennt diese Größe das „Heizmaß" oder auch die „Elektronenausbeute". Sie dient besonders zur Kontrolle der Belastung und somit der Lebensdauer einer Glühkathode. Wenn man von der Güte einer Glühkathode spricht, so ist die Lebensdauer immer mit in Betracht zu ziehen, d. h. also die Zeit, während der bei gleicher Belastung (Heizung) die charakteristischen Daten voll erhalten bleiben.

Die Lebensdauer „L" einer Glühkathode ist nun kein eindeutiger Begriff, schon in Anbetracht der beträchtlichen Unterschiede, die sich ergeben, je nachdem wie die Kathoden geheizt werden (Wechselstrom oder Gleichstrom) und welche Daten während der Betriebszeit konstant gehalten werden (J_H, V_H oder J_S). Die Lebensdauer muß deshalb in allen praktischen Fällen empirisch bestimmt werden, da die Gleichmäßigkeit und die innere Struktur der Glühkathode von ausschlaggebender Bedeutung sind. Am besten hält man während der Betriebszeit die Spannung konstant.

Der Durchmesser eines Drahtes wird immer am besten durch Wägung bestimmt. Nur bei besonders kurzen Drähten wird man die Messung mittels Mikroskop und Okularmikrometer vorziehen. Der Drahtdurchmesser wird einmal vor und einmal nach der Emissionsmessung bestimmt, um sicher zu sein, daß keine Veränderung eingetreten ist.

§ 2. Blanke Metalle.

Die Wolframkathode ist die wichtigste Vertreterin dieser Gruppe. Die hauptsächlichsten Vorteile sind: Hohe Belastbarkeit, Unempfindlichkeit gegen geringe Spuren von Restgasen (Ausnahme Wasserdampf, Sauerstoff und Kohlenwasserstoffe), da Wolfram selbst als „Getter" wirkt, und große Konstanz der Elektronenemission während sehr langer Betriebszeiten. Dem steht nur der Nachteil der relativ hohen Arbeitstemperatur (2500^0 K) gegenüber, die einen erheblichen Wattverbrauch bedingt.

Die Herstellung der Wolframdrähte geschieht entweder nach dem älteren „Paste- oder Spritzverfahren" oder nach dem neueren „Hämmer- und Ziehverfahren"[1]) (vgl. dieses Handbuch Bd. I, S. 336). Der nach

[1]) H. ALTERTHUM, „Wolfram", Sammlung Vieweg, Heft 77, 1927.

dem letzten Verfahren hergestellte Draht hat eine ausgesprochene Ziehstruktur, wie aus Fig. 57 zu ersehen ist. Bei Zimmertemperatur ist er biegsam und besitzt eine sehr große Zerreißfestigkeit. Das spezifische Gewicht eines gut gealterten Drahtes ist 19,35. Die Berechnung des Durchmessers d ergibt sich dann aus der Beziehung

$$d = 0{,}008112 \sqrt{G},$$

wenn G das Gewicht in Milligramm pro Zentimeter ist. Reine Wolframdrähte verlieren bei der Betriebstemperatur ihre Festigkeit und Struktur durch Rekristallisationsvorgänge schon nach kurzer Brennzeit, vgl. Fig. 58. Es entstehen dann größere Kristalle, an deren Grenzen die Festigkeit sehr stark herabgesetzt ist. Durch Zusätze von wenigen Prozent eines Metalloxyds mit sehr hohem Schmelzpunkt (ThO_2, Zr_2O_3), dem Wolframpulver beigemengt, wird die Rekristallisation stark verzögert und damit die Lebensdauer einer solchen Kathode erhöht. Aus

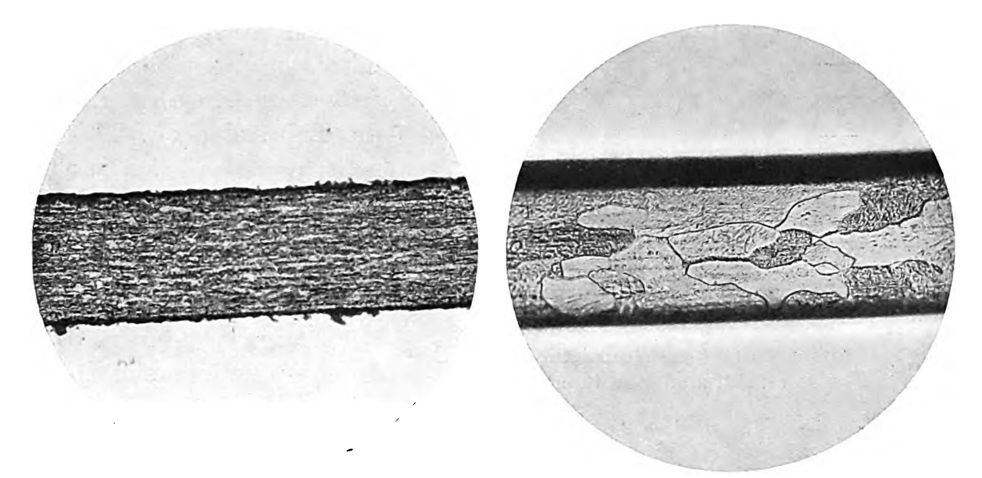


Fig. 57. Nach dem Hämmerverfahren hergestellter Wolframdraht (Ziehstruktur).

Fig. 58. Rekristallisierter Wolframdraht.

diesem Grund werden in der Praxis nie reine Wolframdrähte angewandt. Von besonderem Vorteil sind Einkristalldrähte und Stapelkristalldrähte.

Die Zusätze beeinflussen die spezifische Elektronenemission, sodaß an normalen Glühlampendrähten die Bestimmung der charakteristischen Konstanten nicht vorgenommen werden kann. Über die letzteren existieren sehr ausführliche Angaben und zwar von J. C. Davisson und L. H. Germer, S. Dushman, J. W. Ewald, W. E. Forsythe, J. Langmuir,

H. A. Jones, M. Pirani, H. Rukop, G. Stead, W. C. White, A. G. Worthing und C. Zwikker[1]).

Die Tabelle 22 ist aus der Veröffentlichung von Jones und Langmuir, Gen. El. Rev. **30**, 310. 1927 entnommen. Die darin angegebenen Daten gelten für reines Wolfram von der Dichte 19,35 und zwar für Idealkathoden von 1 cm Länge und 1 cm Durchmesser. In der Praxis erhält man stets davon abweichende Werte, da der Abkühiungseffekt der Zuleitungsdrähte berücksichtigt werden muß und, wie oben erwähnt, die Wolframdrähte immer geringe Mengen Fremdsubstanz enthalten. In der Tabelle 22 fehlen die Angaben über die Lebensdauer[2]). Theoretisch ließe sich aus Spalte 9 die Lebensdauer bestimmen. Man erhält dann jedoch viel zu lange Zeiten gegenüber den in der Praxis erhaltenen, da durch kleine Unregelmäßig-

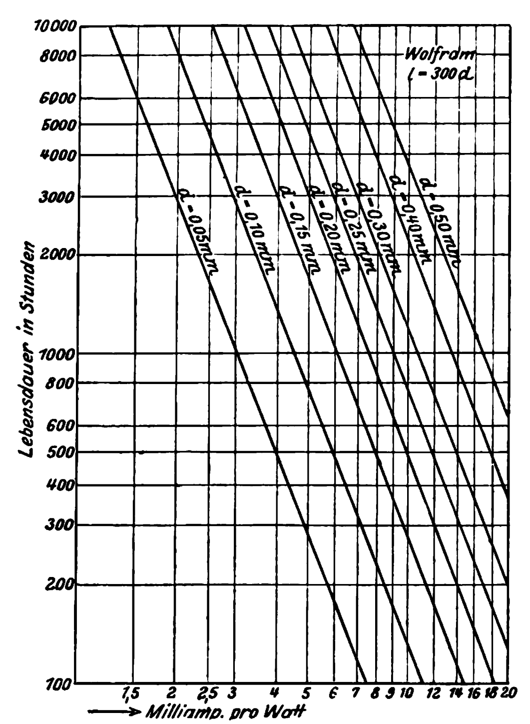


Fig. 59. Lebensdauer von Wolframdrähten in Abhängigkeit vom Durchmesser (nach H. Rukop).

[1]) J. Langmuir, Phys. Rev. **2**, 450. 1913; **6**, 138. 1915; **7**, 302. 1916; J. Langmuir, Gen. El. Rev. **19**, 208. 1916; **23**, 503. 1920; J. Langmuir, Trans. Far, Soc. **17**, 3. 1921; 621. 1922; S. Dushman, Gen. El. Rev. **18**, 156. 1915; A. G. Worthing, Phys. Rev. **10**, 393. 1917; **12**, 199. 1918; **20**, 91. 1922; A. G. Worthing, Journ. Frankl. Inst. **194**, 597. 1922; A. G. Worthing u. W. E. Forsythe, Phys. Rev. 18, 144. 1921; A. G. Worthing u. W. E. Forsythe, Astrophys. Journ. **61**, 126. 1925, G. Stead, Journ. Inst. E. E. **58**, 107. 1920; **59**, 427. 1921; W. C. White, Gen. El. Rev. **23**, 514. 1920; S. Dushman u. Jessie Ewald, Gen. El. Rev. **26**, 154. 1923; J. C. Davisson u. L. H. Germer, Phys. Rev. **20**, 300. 1922; M. Pirani u. Lax, ZS. f. Phys. **22**, 275. 1924; H. Rukop, Telefunken-Ztg. **38**, 23. 1924; C. Zwikker, Physica **5**. 249. 1925; H. A. Jones, Phys. Rev. **28**, 202. 1926; H. A. Jones u. J. Langmuir, Gen. El. Rev. **30**, 310. 1927; W. Geiss, Ann. d. Phys. **79**, 85. 1926.

[2]) S. Dushman, Gen. El. Rev. 18, 160. 1915; M. Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 48. 1919; H. Rukop, Telefunken-Ztg. Nr. **38**, 23. 1924; A. Goetz, Phys. ZS. **23**. 6. 1922; W. C. Withe, Proc. Inst. Radio Eng. **13**, 6. 1925; M. Thompson, R. H. Dudderigde u. L. A. Sims, Journ. J. E. E. **64**, 967. 1926.

Tab. 22[1]). Die charakteristischen Daten von reinem Wolfram.
(Bezogen auf einen Faden von 1 cm Durchmesser und 1 cm Länge.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
T^0 Kelvin	W_1 $\mathrm{Watt \cdot cm^{-2}}$	$R_1 \cdot 10^6$ $\mathrm{Ohm \cdot cm}$	A_1 $\mathrm{Amp \cdot cm^{-\frac{3}{2}}}$	$V_1 \cdot 10^3$ $\mathrm{Volt \cdot cm^{-\frac{1}{2}}}$	I_{S_1} $\mathrm{Amp \cdot cm^{-2}}$	$\frac{R_1 T}{R_1 (T=293)}$	$\frac{I_{S_1}}{W_1}$ $\mathrm{Amp \cdot Watt^{-1}}$	M_1 $\mathrm{g \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}}$
293	0,0	6,99	0,0	0,0		1,00		
300	0,00010	7,20	3,73	0,027		1,03		
400	0,00624	10,26	24,67	0,253		1,467		
500	0,0305	13,45	47,62	0,640		1,924		
600	0,0954	16,85	75,25	1,268		2,41		
700	0,240	20,49	108,2	2,218		2,93		
800	0,530	24,19	148,0	3,581		3,46		
900	1,041	27,94	193,1	5,393		4,00		
1000	1,891	31,74	244,1	7,749	$3{,}36 \cdot 10^{-15}$	4,54	$1{,}77 \cdot 10^{-15}$	$1{,}16 \cdot 10^{-33}$
1100	3,223	35,58	301,0	10,71	$4{,}77 \cdot 10^{-13}$	5,08	$1{,}48 \cdot 10^{-13}$	$6{,}81 \cdot 10^{-30}$
1200	5,210	39,46	363,4	14,34	$3{,}06 \cdot 10^{-11}$	5,65	$5{,}88 \cdot 10^{-12}$	$1{,}01 \cdot 10^{-26}$
1300	8,060	43,40	430,9	18,70	$1{,}01 \cdot 10^{-9}$	6,22	$1{,}24 \cdot 10^{-10}$	$4{,}22 \cdot 10^{-24}$
1400	12,01	47,37	503,5	23,85	$2{,}08 \cdot 10^{-8}$	6,78	$1{,}73 \cdot 10^{-9}$	$7{,}88 \cdot 10^{-22}$
1500	17,33	51,40	580,6	29,85	$2{,}87 \cdot 10^{-7}$	7,36	$1{,}65 \cdot 10^{-8}$	$7{,}42 \cdot 10^{-20}$
1600	24,32	55,46	662,2	36,73	$2{,}91 \cdot 10^{-6}$	7,93	$1{,}20 \cdot 10^{-7}$	$3{,}92 \cdot 10^{-18}$
1700	33,28	59,58	747,3	44,52	$2{,}22 \cdot 10^{-5}$	8,52	$6{,}66 \cdot 10^{-7}$	$1{,}31 \cdot 10^{-16}$
1800	44,54	63,74	836,0	53,28	$1{,}40 \cdot 10^{-4}$	9,12	$3{,}15 \cdot 10^{-6}$	$2{,}97 \cdot 10^{-15}$
1900	58,45	67,94	927,4	63,02	$7{,}15 \cdot 10^{-4}$	9,72	$1{,}22 \cdot 10^{-5}$	$4{,}62 \cdot 10^{-14}$
2000	75,37	72,19	1022	73,75	$3{,}15 \cdot 10^{-3}$	10,33	$4{,}18 \cdot 10^{-5}$	$5{,}51 \cdot 10^{-13}$
2100	95,69	76,49	1119	85,57	$1{,}23 \cdot 10^{-2}$	10,93	$1{,}28 \cdot 10^{-4}$	$4{,}95 \cdot 10^{-12}$
2200	119,8	80,83	1217	98,40	$4{,}17 \cdot 10^{-2}$	11,57	$3{,}48 \cdot 10^{-4}$	$3{,}92 \cdot 10^{-11}$
2300	148,2	85,22	1319	112,4	$1{,}28 \cdot 10^{-1}$	12,19	$8{,}75 \cdot 10^{-4}$	$2{,}45 \cdot 10^{-10}$
2400	181,2	89,65	1422	127,5	0,364	12,83	$2{,}01 \cdot 10^{-3}$	$1{,}37 \cdot 10^{-9}$
2500	219,3	94,13	1526	143,6	0,935	13,47	$4{,}26 \cdot 10^{-3}$	$6{,}36 \cdot 10^{-9}$
2600	263,0	98,66	1632	161,1	2,25	14,12	$8{,}55 \cdot 10^{-3}$	$2{,}76 \cdot 10^{-8}$
2700	312,7	103,22	1741	179,7	5,12	14,76	$1{,}64 \cdot 10^{-2}$	$9{,}95 \cdot 10^{-8}$
2800	368,9	107,85	1849	199,5	11,11	15,43	$3{,}01 \cdot 10^{-2}$	$3{,}51 \cdot 10^{-7}$
2900	432,4	112,51	1961	220,6	22,95	16,10	$5{,}31 \cdot 10^{-2}$	$1{,}08 \cdot 10^{-6}$
3000	503,5	117,21	2072	243,0	44,40	16,77	$8{,}82 \cdot 10^{-2}$	$3{,}04 \cdot 10^{-6}$
3100	583,0	121,95	2187	266,7	83,0	17,46	$1{,}42 \cdot 10^{-1}$	$8{,}35 \cdot 10^{-6}$
3200	671,5	126,76	2301	291,7	150,2	18,15	$2{,}24 \cdot 10^{-1}$	$2{,}09 \cdot 10^{-5}$
3300	769,7	131,60	2418	318,3	265,2	18,83	$3{,}44 \cdot 10^{-1}$	$5{,}02 \cdot 10^{-5}$
3400	878,3	136,49	2537	346,2	446,0	19,53	$5{,}07 \cdot 10^{-1}$	$1{,}12 \cdot 10^{-4}$
3500	998,0	141,42	2657	375,7	732,0	20,24	$7{,}34 \cdot 10^{-1}$	$2{,}38 \cdot 10^{-4}$
3600	1130	146,40	2777	406,7	1173	20,95	1,04	$4{,}86 \cdot 10^{-4}$
3655	1202	149,15	2838	423,4	1505	21,34	1,25	$7{,}15 \cdot 10^{-4}$
3663	Schmelzpunkt.							

[1]) H. A. JONES und J. LANGMUIR, Gen. El. Rev. 30, 312. 1927.

keiten des Drahtes und besonders durch die während des Brennens eintretende Rekristallisation die Lebensdauer sehr stark herabgesetzt wird. In Fig. 59 ist deshalb die empirisch gefundene Abhängigkeit der Lebensdauer dargestellt, wie sie H. Rukop für eine Belastung von 5 mA Emission pro Watt für verschiedene Durchmesser angibt. Das Verhältnis von d zu l ist hierbei konstant gehalten. Vom Verfasser wurde festgestellt, daß näherungsweise die Lebensdauer „L" für gleiche Drahtstärken dem Quadrat der spezifischen Emission (J_S pro cm²) umgekehrt proportional ist. Es gilt also, wenn q den Querschnitt des Drahtes bedeutet: $L \sim \text{const.} \frac{q}{(I_s/\text{cm}^2)^2}$.

Vom Verfasser untersuchte Einkristalldrähte der Firma Pintsch und Großkristalldrähte der Firma Osram ergaben im allgemeinen größere Lebensdauern als kleinkristalline Drähte, da die Kristallstruktur erhalten blieb. In Fig. 60 ist ein Einkristalldraht von 0,05 mm Durchmesser im Schliff wiedergegeben, der 8000 Stunden gebrannt hatte. Die Kristallstruktur ist vollständig erhalten geblieben, das heißt: der Draht ist ein Einkristalldraht geblieben. Jedoch erkennt man, daß die Verdampfung des Wolframs in Richtung der verschiedenen Kristallflächen sehr verschieden ist, sodaß der Draht ein sägeartiges Aussehen bekommen hat. Da es in vielen Fällen außerordentlich wichtig ist, die Änderung der Emission einer Glühkathode bei Heizungsänderungen zu kennen, ist in Fig. 61 angegeben, um wieviel Prozent die Emission für verschiedene Belastung sich ändert, wenn die Heizstromstärke oder die Heizspannung oder die Heizleistung um 1% geändert wird. Diese Verhälntisse sind nach H. Rukop nur für kleine Änderungen gültig. Es bedeuten genau ausgedrückt

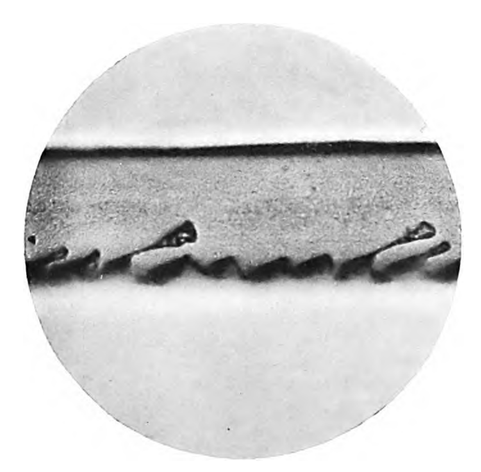


Fig. 60. Pintschdraht nach 8000 Stunden Betriebszeit (Mikrophotographie).

$$\Delta(J_S J_H) = \frac{\Delta J_S}{J_S} : \frac{\Delta J_H}{J_H} \text{ usw.}$$

Einfluß der Restgase. Beim Pumpen von Entladungsgefäßen mit Wolframglühkathode ist besonders darauf zu achten, daß Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlenstoffverbindungen fern gehalten werden. Die

beiden ersten bedingen einen schnellen Abbau der Kathode, während bei Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen oder anderen Kohlenstoffverbindungen sich W_2C und WC bildet, welche eine sehr große Widerstandserhöhung bewirken. 0,1 % Kohlenstoff erhöhen den Kaltwiderstand schon um 5 %. Erst bei sehr großer Kohlenstoffaufnahme bildet sich WC, dessen Leitfähigkeit größer ist als diejenige von W_2C[1]). In Fig. 62 ist die von Frl. M. ANDREWS an Wolframdrähten gefundene Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Kohlenstoffgehalt wiedergegeben. Bei etwa 3,2 % C-Aufnahme hat der Wolframdraht seinen größten Widerstand. Die Leitfähigkeit beträgt nur noch 7 % der des reinen Wolframs. Bei stärkerer C-Aufnahme und WC-Bildung nimmt die Leitfähigkeit wieder zu. Frl. ANDREWS fand ferner, daß bei 2400° K noch keine merkliche Zersetzung der Wolframkarbide vorhanden ist, während bei 2700° K nach etwa acht Stunden Belastung der ganze Draht dekarbonisiert und die ursprüngliche Leit-

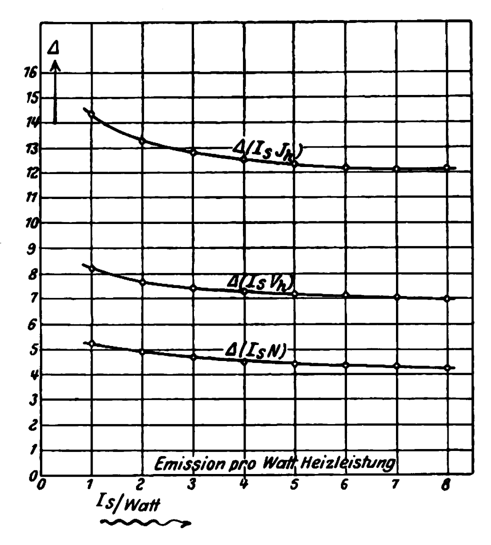


Fig. 61. Prozentuale Änderung der Emission des Wolframs in Abhängigkeit von der Belastung bei Heizungsänderungen.

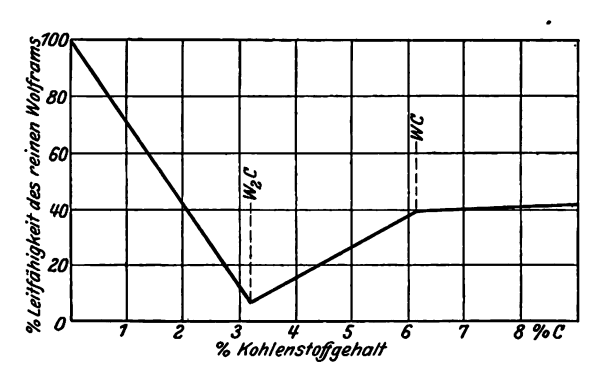


Fig. 62. Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Wolframs vom Kohlenstoffgehalt (M. ANDREWS).

[1]) M. ANDREWS, J. Phys. Chem. 27, 270. 1923.

fähigkeit des Wolframs wieder vorhanden ist. Mit der Kohlenstoffaufnahme verändert sich ferner die Oberfläche und damit die Strahlungskonstante des Wolframs. Stickstoff soll nach LANGMUIR[1]) mit dem Wolfram ein Nitrid bilden können, welches die spezifische Elektronenemission herabsetzt. Quecksilberdampfspuren haben keinen merklichen Einfluß. Bei niederen Temperaturen bildet sich bei Anwesenheit von Sauerstoff eine Wolframoxydhaut auf der Kathodenoberfläche, die eine beträchtliche Vergrößerung der Austrittsarbeit hervorruft[2]) und erst bei ziemlich hohen Temperaturen entfernt werden kann.

Platin wurde wohl zuerst als Glühkathode in Entladungsröhren verwendet. Seine spezifische Elektronenemission ist sehr klein und beträgt bei 2000° K etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Amp. pro cm², wenn der Platindraht gut entgast ist (vgl. Tabelle 23). Man befindet sich also schon in der Nähe des Platinschmelzpunktes, wodurch die Lebensdauer auf nur wenige Stunden herabgesetzt wird. Aus diesem Grunde hat die reine Platinkathode nur untergeordnete Bedeutung. Bei hohen Temperaturen tritt ferner eine sehr starke Rekristallisation ein, die die Platinkathode sehr spröde macht und ihren Widerstand erhöht. Da Platin jedoch in vielen Fällen als Trägermetall benutzt wird, z. B. für die Oxydkathoden, ist die Kenntnis seiner spezifischen Elektronenemission notwendig. Geringe Verunreinigungen und okkludierter Wasserstoff erhöhen die spezifische Emission unter Umständen um mehrere Zehnerpotenzen[3]).

Neben Wolfram sind Molybdän und Tantal die wichtigsten Metalle für blanke Glühkathoden. Ihre Herstellung ist der Wolframdrahtherstellung sehr ähnlich. Bei der Tantaldrahtherstellung ging man früher immer von einem im Lichtbogen geschmolzenen Regulus aus, während man jetzt auch (wie bei der Wolframherstellung) von einem aus Tantalpulver gepreßten Stab ausgeht und diesen im Hochvakuum sintert und dann weiterverarbeitet. Molybdän[4]) ist jedoch bedeutend empfindlicher gegen Restgase und hat bei weitem nicht die Zerreißfestigkeit bei höheren Temperaturen wie Wolfram, sodaß eine Anfederung der Kathode, die für viele Meßzwecke unbedingt notwendig ist, nicht an-

[1]) J. LANGMUIR, Gen. El. Rev. **30**, 408. 1927.

[2]) K. H. KINGDON, Phys. Rev. **24**, 410. 1924.

[3]) H. A. WILSON, Phil. Trans. A., **22**, 263. 1903; **28**, 247. 1908; O. W. RICHARDSON, Phil. Trans. A., **27**, 1. 1906; R. SUHRMANN, ZS. f. Phys. **13** 17. 1923.

[4]) J. LANGMUIR, Phys. Rev. **2**, 402, 450. 1913; STOEKLE Phys. Rev. **8**, 534. 1916. S. DUSHMAN u. J. W. EWALD, Gen. El. Rev. **26**, 154. 1923. S. DUSHMAN, H. N. ROWE, J. W. EWALD u. C. A. KIDNER, Phys. Rev. **25**, 338. 1925; C. ZWIKKER, Proceedings **29**, 792. 1926; Physika **7**, 71. 1927; A. G. WORTHING, Phys. Rev. **25**, 846. 1925; **28**, 190. 1926.

gewendet werden kann. Molybdän zerstäubt auch stärker als Wolfram[1]). Die spezifische Elektronenemission des Molybdäns liegt höher als die des Wolframs, wie aus Tabelle 23 zu ersehen ist. Es ist jedoch infolge des wesentlich niedrigeren Schmelzpunktes (2895° K) eine nicht so hohe Gesamtemission bei genügender Lebensdauer möglich.

Tabelle 23.
Vergleich der spezifischen Elektronenemission einiger wichtiger Glühkathoden der ersten Gruppe.

Metall	W[1])	Ta[2])	Mo[2])	Pt[3])
J_S/cm² bei				
1500° K	$9,1 \cdot 10^{-8}$	$4,68 \cdot 10^{-3}$	$4,57 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-10}$
2000° K	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$3,31 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
2500° K	0,298	3,14	0,776	—
Schmelzpunkt in ° K	3665	3300[4])	2895[4])	2045

Die in Tabelle 23 angegebenen Sättigungsströme sind in Amp. pro 1 cm² Oberfläche angegeben und entnommen aus:

1) H. A. Jones u. J. Langmuir, Gen. El. Rev. **30**, 310. 1927.
2) S. Dushman, Rowe, Ewald, Kidner: Phys. Rev. **25**, 338. 1925.
3) S. Dushman, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **44**, 125. 1923.
4) A. G. Worthing, Phys. Rev. **25**, 846. 1925; **28**, 190. 1926.

Die Verhältnisse liegen wesentlich günstiger beim Tantal (Schmelzpunkt 3300° K). Sein Nachteil liegt in der großen Empfindlichkeit gegen Restgase, besonders gegen Wasserstoff, Wasserdampf und Kohlenwasserstoffe. Die Wasserstoffaufnahme wird für gleichen Wasserstoffdruck mit steigender Temperatur kleiner und ist bei gegebener Temperatur der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional[2]). Die H_2-Aufnahme erfolgt erst oberhalb 500° C. Maximal werden 6 Gewichtsprozent H_2 vom Tantal aufgenommen[3]), und zwar teils chemisch gebunden, teils okkludiert. Der mit Wasserstoff beladene Draht gibt beim Glühen im Vakuum nur schwer H_2 ab. Etwa 0,1 Gewichtsprozent bleiben gebunden[4]) und entweichen erst beim Schmelzen des Tantals im Vakuum. Die Wasserstoffaufnahme macht einerseits den Draht außerordentlich spröde und brüchig, andererseits beeinflußt sie seine spezifische

1) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **36**. 563. 1926.
2) A. Sieverts u. E. Bergner, J. Soc. Chem. Ind. **30**, 1217. 1911.
3) Muthmann, Weiss u. Riedelbauch, Chem. Ann. **355**, 91. 1907.
4) M. Pirani, ZS. f. Elektrochem. **11**, 55. 1905.

Emission sehr stark[1]), und endlich tritt eine Veränderung des elektrischen Widerstandes ein. Ist Wasserdampf oder Sauerstoff vorhanden, so oxydiert sich die Drahtoberfläche und die spezifische Emission wird stark herabgesetzt. Es bildet sich Tantalpentoxyd, dessen Schmelzpunkt bei etwa 2000° K liegt. Da bei dieser Temperatur das Tantalpentoxyd noch

Tabelle 24.

Die charakteristischen Daten von Molybdän und Tantal (bez. auf 1 cm² Oberfläche.

Temperatur abs. °K	Molybdän				Tantal			
	[1]) W_1 Watt·cm⁻²	[1]) $R_1 \cdot 10^6$ Ohm·cm	[2]) J_{S_1} Amp·cm⁻²	J_{S_1}/W_1	[1]) W_1 Watt ·cm⁻²	[1]) $R_1 \cdot 10^6$ Ohm·cm	[2]) J_{S_1} Amp·cm⁻²	J_{S_1}/W_1
273		5,14						
1000	0,55	23,9						
1200	1,43	29,5						
1400	3,18	35,2	$3{,}63 \cdot 10^{-8}$	$1{,}14 \cdot 10^{-8}$			$4{,}47 \cdot 10^{-7}$	
1600	6,30	41,1	$4{,}17 \cdot 10^{-6}$	$6{,}62 \cdot 10^{-7}$	1,65	67,6	$3{,}72 \cdot 10^{-5}$	$2{,}25 \cdot 10^{-5}$
1800	11,3	47,0	$1{,}70 \cdot 10^{-4}$	$1{,}51 \cdot 10^{-5}$	2,90	74,1	$1{,}20 \cdot 10^{-3}$	$4{,}15 \cdot 10^{-4}$
2000	19,2	53,1	$3{,}31 \cdot 10^{-3}$	$1{,}53 \cdot 10^{-4}$	4,81	80,5	$1{,}95 \cdot 10^{-2}$	$4{,}05 \cdot 10^{-3}$
2200	30,7	59,2	$3{,}89 \cdot 10^{-2}$	$1{,}27 \cdot 10^{-3}$	7,60	86,9	0,193	$2{,}54 \cdot 10^{-2}$
2400	47,0	65,5	0,309	$6{,}58 \cdot 10^{-3}$	11,5	92,9	1,34	$1{,}17 \cdot 10^{-1}$
2600	69,5	71,8			16,9	99,1		
2800	98	78,2			24,2	105,0		
2895	116	81,4						

[1]) A. G. Worthing, Phys. Rev. 28, 190. 1926.
[2]) S. Dushman und I. W. Ewald, Gen. El. Rev. 26, 154. 1923.

nicht merklich flüchtig ist, können Sauerstoffspuren die Messung der spezifischen Elektronenemission von Tantalkathoden bis zu hohen Temperaturen stark fälschen.

Wie bei Wolfram und Molybdän treten auch beim Tantal Rekristallisationserscheinungen auf, die die Festigkeit stark vermindern. Fig. 63 stellt die mikrophotographische Aufnahme eines Tantaldrahtes dar, der mittels Wechselstroms mehrere Stunden auf 2400° K erhitzt wurde. Es haben sich dabei größere Kristalle gebildet, die den ganzen Querschnitt des Drahtes ausfüllen, aber nur noch lose zusammenhängen.

[1]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. 13, 17. 1923; H. Simon, ZS. f. techn. Phys. 8, 434, 1927.

In Tabelle 24 sind für Molybdän und Tantal[1]) die wichtigsten charakteristischen Daten zusammengestellt. Sie gelten für einen Draht von 1 cm² Oberfläche.

Ein anderes Herstellungsverfahren für Glühkathoden der ersten Gruppe, das jedoch schon nahe verwandt ist mit den Methoden, die auch zum Herstellen der Kathoden der zweiten Gruppe dienen, beruht auf dem Niederschlagen eines Metalles auf einen Kerndraht (meist Wolfram) aus der Dampfphase eines Halogenids[2]). Es handelt sich im besonderen um die Herstellung von reinem Titan, Zirkon, Hafnium und Thoriummetall, die sich sehr schwer auf anderem Wege rein herstellen lassen. Man verwendet z. B. nach Angaben von VAN ARKEL die Jodide. In einer Atmosphäre eines solchen Halogenids wird ein sehr dünner Wolframdraht so hoch erhitzt (etwa 1400° C), daß an seiner Oberfläche die Halogenide sich zersetzen und das Metall sich niederschlägt. Die Schichten können beliebig dick gemacht werden, sodaß man schließlich den dicken Draht als reine Metallkathode ansehen kann, die infolge der dünnen Wolframseele nur eine sehr kleine Verunreinigung durch Wolfram besitzt.

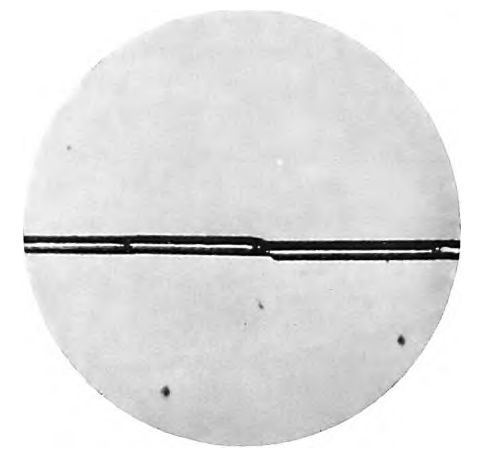


Fig. 63. Rekristallisierter Tantaldraht (bei 2400° K geglüht).

Es lassen sich auf diese Art auch sehr dünne Schichten herstellen (atomare Schichten), d. h. also Kathoden der zweiten Gruppe.

§ 3. Metalle mit dünnen (molekularen) hochemittierenden metallischen Schichten.

In dieser Gruppe der Glühkathoden sind zwei besondere Klassen zu unterscheiden. In der ersten, zu derem wichtigsten Vertreter die Thorium-

---

[1]) Vgl. Fußnote 4, S. 294, außerdem: F. DEININGER, Ann. d. Phys. **25**, 298. 1908.

[2]) J. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1162. 1915; F. KOREF, ZS. f. Elektrochem. **28**, 511. 1922; A. E. VAN ARKEL, Physica **3**, 76. 1923; A. E. VAN ARKEL, Chemisch Weekblad **24**, 8. 1927; A. E. VAN ARKEL und I. H. DE BOER, ZS. f. anorg. Chem. **148**, 345. 1925; H. FISCHVOIGT und F. KOREF ZS. f. techn. Phys. **6**, 296. 1925.

kathode gehört, wird das hochemittierende Metall in geringen Mengen dem Trägermetall zugesetzt bevor der Sinter- und Schmelzprozeß erfolgt.

Die Thoriumkathode entstand eigentlich zufällig. Zur Verhinderung der Rekristallisation wird, wie oben erwähnt, dem Wolframpulver 1 bis 2 % Thoriumoxyd zugesetzt. In dem fertigen Draht findet man etwa 0,7 % Thoriumoxyd. Die übrige Menge ist beim Sintern aus dem Wolfram entwichen. Als man nun solche Drähte in Glühkathodenröhren verwendete, ergaben sich mitunter Röhren, die eine sogenannte „hohe Emission" hatten. Man konnte derartige Wolframglühkathoden bis zu 50 % unterheizen und erhielt immer noch Emissionsströme, die höher waren, als die ursprüngliche normale Wolframemission. Es ist nun das Verdienst LANGMUIRS und ROGERS[1]), den Emissionsvorgang dieser Kathoden erkannt und ein Verfahren gefunden zu haben, welches bewirkte, daß die hohen Emissionen der Wolfram-Thoriumkathode konstant blieben und jederzeit reproduzierbar waren. Angaben über die charakteristischen Daten der Thoriumkathode finden sich ferner in Veröffentlichungen von J. LANGMUIR, K. H. KINGDON, S. DUSHMAN und I. W. EWALD und C. ZWIKKER[2]).

Es sollen kurz die Verfahren beschrieben werden, die zur Herstellung einer guten Thoriumkathode führen. Ausgegangen wird in jedem Fall von einem thoroxydhaltigen Wolfram- bzw. Molybdändraht. Durch geeignete Wahl der Temperatur beim Sinterprozeß ist es möglich, einen bearbeitbaren Wolframdraht mit maximal 4 % Thoroxydgehalt herzustellen. Bei höherem Thoroxydgehalt ist der Draht nicht mehr verarbeitbar. Nach dem Spritzverfahren sind zwar noch höhere Thoroxydmengen im W-Draht unterzubringen, der fertige Draht läßt sich jedoch nicht mehr biegen usw. Verwendet man als Trägermetall Molybdän, so lassen sich, da die Sintertemperatur in diesem Fall niedriger liegt, etwas mehr als 4 % Thoroxyd zusetzen. Allerdings lassen Molybdändrähte nicht die Belastbarkeit der Wolframdrähte zu, d. h. also keine höhere Arbeitstemperatur, sodaß der hohe Thoroxydgehalt nicht ausgenutzt werden kann. Diese hohen Prozentsätze sind jedoch nicht notwendig, da 1 % Thoroxyd vollständig genügt, um eine Thorkathode langer Lebensdauer zu erhalten. Bei den normalen Arbeitstemperaturen lassen sich keine Vorteile durch höheren Thorgehalt erzielen. Nach der Fertigstellung eines solchen thorhaltigen Drahtes ist hnzunehmen,

[1]) J. LANGMUIR und W. ROGER, Phys. Rev. 4, 544 1914.

[2]) K. H. KINGDON und J. LANGMUIR, Phys. Rev. 22, 148. 1923; J. LANGMUIR, Phys. Rev. 22, 357. 1923; S. DUSHMAN und I. W. EWALD, Phys. Rev. **29**, 857. 1927; C. ZWIKKER, Proc. Roy. Acad. Amsterdam **29**, 792. 1926.

daß das Thorium sich als Thoroxyd (nur in verschwindend kleiner Menge als Metall) im Draht befindet. Es sind nämlich noch immer geringe Spuren von Wolframoxyd im Draht enthalten, die genügen, das evtl. vorhandene metallische Thor wieder zu oxydieren[1]. Es müssen also zwei Prozesse vorgenommen werden: Einmal das Thoroxyd zu reduzieren, zum andern das Thorium auf die Drahtoberfläche zu bringen.

Zur Herstellung aller Glühkathoden der zweiten Gruppe ist ein möglichst hohes Vakuum notwendig. Denn es ist selbstverständlich, daß die dünnen Oberflächenschichten durch Restgase sehr leicht zerstört werden können, und zwar einerseits durch chemische Prozesse, andererseits durch Ionenbombardement („Trommeleffekt"). Für fast alle Gase liegen die kritischen Geschwindigkeiten für das Auftreten des Trommeleffekts bei etwa 50 Volt. Eine Ausnahme macht nur Wasserstoff, der erst bei Geschwindigkeiten über 600 Volt der Thoriumschicht gefährlich wird, wie Tabelle 25 zeigt[2].

Mittels der besten Vakuummeßmethoden (Ionisationsmanometer) sind die Gasdrucke oft nicht mehr meßbar, die schon eine vollständige

Tabelle 25.

Die kritischen Geschwindigkeiten einiger Gase, bei deren Überschreitung der Trommeleffekt einsetzt.

Ion	H	Ne	Ar	Cs	Hg	He
V_0 (Volt)	>600	45	47	52	55	ca. 35

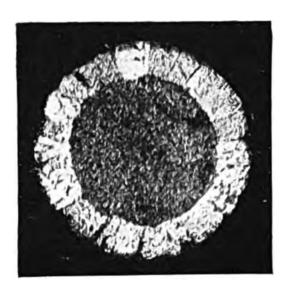
Deaktivierung der Kathode in kurzer Zeit bewirken. Sehr stark deaktivierend wirkt Sauerstoff. Es ist deshalb darauf zu achten, daß alle Metallteile des Entladungsgefäßes gut entgast und besonders von Wasserdampf und leicht zersetzlichen Oxyden durch ausgiebiges Glühen befreit sind.

Hat man in der Entladungsröhre ein sehr gutes Hochvakuum ($< 10^{-6}$ mm Hg) erreicht, so kann man den Zerfall des Thoriumoxyds durch starkes Erhitzen des Wolframdrahtes auf sehr hohe Temperatur hervorrufen. Man brennt die Kathode kurze Zeit, etwa ½ bis 2 Minuten,

[1]) Ob sich im Wolframdraht metallisches Thor oder Thoroxyd befindet, wird am besten nach dem von Wedekind angegebenen Verfahren bestimmt. Danach wird der zu untersuchende Draht in der Kälte mit einem Gemisch von $HF + HNO_3$ (konzentriert) behandelt, wobei das W aufgelöst wird und ein weißer oder grauer Rückstand bleibt, je nachdem er aus Thoroxyd oder Thormetall besteht. (Wedekind, Edle Erden und Erze, 1922.)

[2]) K. H. Kingdon und J. Langmuir, Phys. Rev. 22, 148. 1923.

bei ca. 2900° K. Hierbei reinigt sich zunächst der Draht von allen leicht verdampfbaren Wolframoxyden, dann wird das Thoroxyd dissoziiert. Der Sauerstoff entweicht aus dem Wolframdraht wahrscheinlich als WO_3 oder bei Anwesenheit von Kohlenstoff als CO. Alles auf der Oberfläche sitzende Thor verdampft bei dieser Temperatur sofort, sodaß eine solche Kathode anfangs keine Thoriumemission gibt. Dagegen ist im Innern des Wolframdrahtes eine gewisse Menge metallisches Thorium entstanden, das nun zur Oberfläche gebracht werden muß. Die Kathode muß „formiert" oder „aktiviert" werden. Dies geschieht am besten bei Temperaturen zwischen 1900° K und 2100° K. Dabei diffundiert das



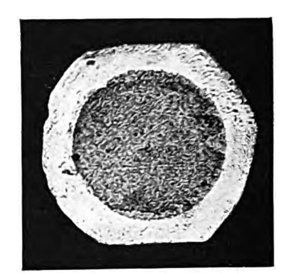


Fig. 64[1]).

infolge des Hochbrennens reduzierte Thorium zur Drahtoberfläche, ohne merklich zu verdampfen, und bildet dort eine einatomare Schicht. CLAUSING[1]) hat nun gezeigt, daß die Diffusion des Thoriums nicht durch das Wolframgitter hindurchgeht, sondern längs gestörter Stellen und zwischen den einzelnen Kristalliten. Er brennt einen dünnen thoroxydhaltigen Wolframdraht in Wolframhexachlorid, das an dem glühenden Draht sich zersetzt. Das freiwerdende Wolfram schlägt sich sehr rein auf der Drahtoberfläche nieder. CLAUSING konnte zeigen, daß auf einem kleinkristallinen W-Draht das Wolfram in kleinen Kristallen sich anlagert, während es sich beim Verwenden eines Einkristalldrahtes so anlagert, daß dieser als ein Einkristall weiterwächst. Zwei solcher Drähte sind im Querschnitt in Fig. 64 wiedergegeben, in welcher deutlich die unterschiedliche Struktur der angelagerten Schicht zu erkennen ist. Es zeigt sich nun, daß das Thor durch den kleinkristallinen Wolframbelag diffundiert, jedoch nicht durch den Einkristall[2]). Durch

[1]) P. CLAUSING, Physica 7, 193. 1927.

[2]) W. GEISS und VAN LIEMPT (ZS. f. Metallk. 17, 194. 1925 und ZS. f. anorg. und allg. Chem. 161, 107. 1927) konnten nachweisen, daß Wolfram mit Thorium keine Mischkristalle bildet, was ebenfalls dafür zeugt, daß eine Thordiffusion durch das Wolframkristallgitter nicht stattfindet.

Spritzen hergestellte Einkristalldrähte zeigen ein sehr poröses Gefüge und geben deshalb auch gute Thoriumkathoden. Man findet das spezifische Gewicht solcher Einkristalldrähte etwas kleiner als dasjenige hartgezogener Drähte. Erhitzt man jedoch solche Drähte sehr hoch, so sintert der Draht zusammen, wobei gleichzeitig die Thordiffusion abnimmt.

Ob eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Thorium eingetreten ist, erkennt man am sichersten aus der Aufnahme der Aktivierungskurve (s. Teil I, Kap. 8, § 2). Die Emissionskontrolle soll bei niedrigen Temperaturen vorgenommen werden (ca. 1500° K). Zur genauen Kontrolle muß man die Kathodentemperatur bestimmen. Näherungsweise kann man sie aus dem Verhältnis Kaltwiderstand zu Heißwiderstand entnehmen (Tabelle 22), wesentlich genauer aus der Heizleistung pro cm^2 Oberfläche. Da einatomare Schichten keinen Einfluß auf das Strahlungsvermögen haben, kann man die für W sehr genau bestimmten Werte benutzen. Die Wahl einer niederen Meßtemperatur hat den Vorteil, daß erstens eine Verdampfung des Thors nicht merklich vorhanden ist, zweitens kleine Anodenspannungen angewandt werden können (Trommeleffekt) und drittens infolge relativ kleiner Emissionsströme und somit kleiner Sättigungsspannungen keine große Anodenerwärmung auftritt. Hierdurch könnten einerseits schädliche Gase aus der Anode austreten, die eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Thoratomen infolge des Ionenbombardements verhindern, andererseits durch den Einfluß der Anodenrückheizung die Meßresultate gefälscht werden.

Um ein möglichst gutes Vakuum zu erzielen, wendet man mit Vorteil gasbindende Substanzen an, sogenannte „Getter", deren Wirkung nach dem Abschmelzen des Entladungsgefäßes von der Pumpe zur Geltung kommen soll. Meistens wird hierzu Magnesium verwendet, noch besser wirken Calcium oder Barium. Die Alkalimetalle eignen sich weniger, da ihr Dampfdruck schon zu hoch liegt. Es hat sich gezeigt, daß bei Anwesenheit solcher Getter der Aktivierungsprozeß schneller verläuft. Im besonderen ist dann, um die volle Thorierung zu erreichen, ein Hochbrennen der Glühkathoden bei 2900° K nicht notwendig. Inwieweit durch die Gettersubstanzen eine Beeinflussung des Aktivierungsprozesses, z. B. der Reduktion des ThO_2 eintritt, ist noch nicht vollständig geklärt.

Andererseits kann der Reduktions- und Diffussionsprozeß künstlich erhöht und damit der Aktivierungsprozeß abgekürzt werden. Dies wird erreicht, wenn man dem Wolfram bei der Herstellung ein Reduktionsmittel, z. B. etwas Kohlenstoff, zusetzt oder den fertigen Wolframdraht in einer Kohlenwasserstoffatmosphäre brennt, wobei er Kohle

aufnimmt. Wolfram bildet mit Kohle die Karbide WC und W_2C (vgl. das auf S. 293 Gesagte). Der Widerstand des Drahtes steigt dadurch sehr stark an, und gleichzeitig wird der Draht sehr spröde. Da die Diffusion des Thoriums nicht durch das Kristallgitter hindurchgeht, sondern durch Spalten und Poren im Drahtgefüge, so bewirkt wahrscheinlich der Kohlenstoff neben einer Reduktion des Thoroxydes gleichzeitig eine Auflockerung des Wolframdrahtes, oder bei Bildung der W_2C- und WC-Kristalle eine Verschiebung des Thoriums in die Spalten. Wichtig ist sicherlich, daß hierbei der Draht auch von Wolframoxyden frei wird. Eine solche Kathode ist gegenüber Restgasen beständiger — wahrscheinlich weil der Vorrat an metallischem Thor größer ist und die Kohle irgendwie freiwerdenden Sauerstoff sofort bindet.

Tabelle 26.

Die charakteristischen Daten der Wolfram-Thorium-Kathode bezogen auf 1 cm² Oberfläche (DUSHMAN, Gen. El. Rev. 26, 156. 1923).

T° K	W_1 (Watt/cm²)	J_{S_1} Amp./cm²	J_{S_1}/W_1 (Amp./Watt)
1000	0,570	$9{,}12 \cdot 10^{-8}$	$1{,}59 \cdot 10^{-7}$
1100	1,008	$2{,}51 \cdot 10^{-6}$	$2{,}51 \cdot 10^{-6}$
1200	1,663	$3{,}98 \cdot 10^{-5}$	$2{,}40 \cdot 10^{-5}$
1300	2,600	$3{,}98 \cdot 10^{-4}$	$1{,}51 \cdot 10^{-4}$
1400	3,899	$3{,}09 \cdot 10^{-3}$	$7{,}94 \cdot 10^{-4}$
1500	5,632	$1{,}82 \cdot 10^{-2}$	$3{,}24 \cdot 10^{-3}$
1600	7,889	$8{,}51 \cdot 10^{-2}$	$1{,}07 \cdot 10^{-2}$
1700	10,77	$3{,}39 \cdot 10^{-1}$	$3{,}16 \cdot 10^{-2}$
1800	14,39	1,15	$7{,}94 \cdot 10^{-2}$
1900	18,82	3,55	$1{,}91 \cdot 10^{-1}$
2000	24,19	9,55	$3{,}98 \cdot 10^{-1}$
2100	30,66	23,44	$7{,}58 \cdot 10^{-1}$
2200	38,30	53,70	1,41
2300	47,30	117,5	2,51

Die charakteristischen Daten für Wolfram mit einatomarer Thoriumschicht auf der Oberfläche sind in Tabelle 26 angegeben. In dieser sind J_{S1} und W_1 auf 1 cm² Oberfläche bezogen und gelten für vollständig aktivierte ($\Theta \sim 1$) Thoriumkathoden (Idealkathoden).

Stellt man sich, wie oben erwähnt, durch Niederschlagen aus der Dampfphase einen reinen Thordraht her oder preßt man sich aus dem Thoriummetallpulver einen Draht oder ein Band, so muß man durch eine Schutzschicht das gegen Luft und Feuchtigkeit höchst empfindliche Thormetall schützen. Man erhält trotzdem einen oberflächlich schwach oxydierten Thoriumdraht. Der gepreßte Draht hat eine ge-

ringe Festigkeit. Durch Erhitzen im Hochvakuum — am besten in der Untersuchungsröhre — erhält er eine höhere Festigkeit und durch brennen in Wasserstoff eine blanke Oberfläche. Die mit reinem Thorium erhaltene spezifische Emission ist kleiner als die der Wolframthorkathode[1]). Man sieht daraus, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen der ersten und zweiten Gruppe der Glühkathoden vorhanden ist.

Außer Thorium sind dem Trägermetall auch andere hochemittierende Substanzen hinzugefügt worden. So kann man z. B. dem Platin oder Nickel geringe Prozentsätze einer Erdalkaliverbindung zusetzen. Man geht ebenso wie bei der Wolframherstellung vor, indem man dem Metallpulver die betreffenden Substanzen beimengt, die Masse zu einem Stab preßt und dann nach bekannten Verfahren zu Draht weiter verarbeitet[2]). Oder man nimmt dünne Platin- oder Nickelbleche und walzt die Substanzen in die Bleche hinein[3]). Bei diesen beiden Verfahren hat sich gezeigt, daß es vorteilhaft ist, die äußerste Schicht wegzubeizen. Verwendet man als Kernmetall Metalle mit niedrigem Schmelzpunkt (Fe, Ni, Pt), so kann das Hochbrennen nicht angewandt werden, und es zeigt sich, daß die so erhaltenen Kathoden keine allzu große Lebensdauer haben. Mischt man dagegen die Erdalkaliverbindungen dem Wolfram- oder Molybdänpulver bei, so geht der weitaus größte Teil während des Sinterprozesses verloren. Außer den Erdalkalien eignen sich die seltenen Erden, Hafnium, Zirkon, Titan und Cer als Zusätze zu den hochschmelzenden Metallen[4]).

Die zweite Klasse der zweiten Gruppe unterscheidet sich von der ersten dadurch, daß die emittierende Schicht auf der Oberfläche des Kerndrahts aus einem umgebenden Dampf oder Gas niedergeschlagen wird. Es sind nun verschiedene Möglichkeiten vorhanden: Je nach dem Dampfdruck des hochemittierenden Metalls wird sich bei verschiedenen Temperaturen ein verschiedenes Gleichgewicht zwischen

---

[1]) C. Zwikker, Proc. Roy. Acad. 29, 792. 1926; S. Dushman und I. W. Ewald, Phys. Rev. 29, 870. 1927.

[2]) D.R.P.a P 49227, 1922, Osram; W. Statz, ZS. f. techn. Phys. 8, 451. 1927. Am. Patent Anmeldung der General Electric Co: Docket 31928 bis 31931. 1923. Am. Patent 1453267, 1923.

[3]) Heräus-Vakuumschmelze A.-G., D.R.P. 445329, 1924.

[4]) S. Dushman und I. W. Ewald, Phys. Rev. 29, 870. 1927; S. Dushman, D. Dennison und N. B. Reynold, Phys. Rev. 29, 903. 1927; Telefunken D.R.P. 449447, 1922; D.R.P.a A 37991 und 37992; Westingshouse Lamp Comp. D.R.P. 420581, 1923; Philips, Glühlampenfabrik, Holland, D.R.P.a.; Siemens u. Halske, D.R.P. 455364, 21g, 1923.



den verdampfenden und den die Glühkathode treffenden Metalldampfatomen ausbilden. Bringt man z. B. einen Wolframdraht in Calciumdampf, so wird man zweckmäßig den Draht mit einem engen Anodenzylinder umgeben, auf dessen Innenfläche das Calcium angebracht ist. Man erhitzt dann die Anode, z. B. mittels Hochfrequenz und verdampft das Calcium, das sich teilweise auf dem Wolframdraht niederschlägt. Geht man jetzt mit der Glühdrahttemperatur so hoch, daß das Ca wieder verdampft, so wird die Emission zunächst etwas ansteigen bis die günstigste Bedeckung erreicht ist (die bei $\Theta \sim 1$ liegt), dann aber rapide abfallen und schließlich Null werden. Geht man jetzt zu niedrigerer Temperatur zurück, so kann der Glühdraht sich nicht wieder mit Calcium bedecken, da der Dampfdruck des Calciums bei Zimmertemperatur zu klein ist. Durch Verdampfen eines Metalls, z. B. des Thoriums, aus einem Hilfsdraht, einem thoriumhaltigen Wolframdraht, kann man natürlich auch dünne Thoriumschichten auf die zu untersuchende Kathode bringen. In diesem Fall ist ebenfalls eine Regeneration nur durch nochmaliges Erhitzen des Hilfsdrahtes möglich.

Anders verhält sich eine Kathode, die man in einem Alkalidampf brennt, z. B. in Caesiumdampf. Der Dampfdruck des Caesiums ist bei Zimmertemperetur so hoch, daß schon zur Herstellung der ersten Schicht keine besondere Verdampfung des Caesiums notwendig ist. Wenn man durch zu hohe Kathodentemperatur die Schicht abgedampft hat, so wird bei Erniedrigung der Temperatur die Caesiumschicht sich von selbst wieder herstellen[1]. Gewisse Schwierigkeiten bietet das Einbringen der Alkalimetalle. Man geht deshalb entweder vom Azid des Alkalimetalls aus, das durch Erhitzen leicht zersetzt werden kann, oder man nimmt das Chlorid in Verbindung mit einem Erdalkalimetall, z. B. Calciumspänen. Auch hier wird beim Erhitzen das Alkalimetall frei. Die Zersetzung nimmt man möglichst erst nach dem Entgasen der Elektroden vor.

Besondere Vorteile bieten sich, wenn die Kathode erst oxydiert wird, bevor man sie mit dem Metalldampf in Berührung bringt. Eine solche Kathode kann wesentlich höher erhitzt werden, ehe das niedergeschlagene Metall wieder abdampft[1]. Neben einer elektrischen Bindung tritt höchstwahrscheinlich dann auch eine chemische Bindung mit dem Sauerstoff der oberflächlich oxydierten Kathode ein. Die Oxydation des Kerndrahtes geschieht entweder in einem Ofen, den

---

[1] J. Langmuir und K. H. Kingdon, Science **57**, 58. 1923; Phys. Rev. **21**, 380. 1923; Proc. Roy. Soc. London A **107**. 61. 1925; K. H. Kingdon, Phys. Rev. **24**, 510. 1924; I. A. Becker, Phys. Rev. **28**, 341. 1926. K- und Rb-Schichten siehe: Th. J. Killian, Phys. Rev. **27**, 578. 1926.

man von Luft durchströmen läßt, oder innerhalb der Entladungsröhre durch Glühen in Sauerstoff von einigen mm Hg-Druck. Die Oxydation mittels elektrischer Erhitzung des Kerndrahtes an Luft ist oft sehr ungleichmäßig, so daß man lieber davon Abstand nimmt. Durch die Oxydation ändert sich sehr stark die Strahlungseigenschaft des Drahtes, während die Änderung des Widerstandes, wenigstens bei sehr dünnen Schichten, vernachlässigt werden kann.

Auf diesem Wege lassen sich auch dickere Schichten eines Erdalkalimetalls auf den Kerndraht aufbringen, d. h., man kann auch Kathoden der dritten Gruppe, Oxydkathoden, nach diesem Verfahren herstellen. Obwohl das Verfahren das gleiche ist, sind die beiden Gruppen in ihrer Wirkungsweise doch sehr verschieden.

§ 4. Oxydkathoden oder Wehneltkathoden.

Zur Herstellung der Oxydkathoden verwendet man drei Verfahren: das Pasteverfahren, das Schmelzverfahren und das Dampfverfahren. Das erste ist das älteste, hat jedoch auch heute noch für viele Zwecke Bedeutung. Man verwendet als Ausgangsmaterialien hauptsächlich die Karbonate, Hydrate, Nitrate, Hydroxyde, Peroxyde und Oxyde. Die letzteren haben den Nachteil, an der Luft am wenigsten beständig zu sein und nach relativ kurzer Zeit doch in Hydroxyd und Karbonat überzugehen. Die Verbindungen werden in möglichst fein verteiltem Zustand in Paraffinöl, in geschmolzenem Paraffin oder geschmolzenem Harz zu einer innigen Paste verrieben, am besten in einer Kugelmühle oder auch im Mörser. Zur Erreichung einer möglichst feinen Körnung der Substanz soll die Paste etwa 24 bis 48 Stunden in der Kugelmühle bearbeitet werden. Dann läßt man die Paste einige Zeit stehen, damit die schweren Teilchen absinken und nimmt nur den oberen Teil zur Herstellung der Oxydkathode. Als Kerndraht für Pastekathoden eignen sich Platin, Iridium und Nickel, während die hochschmelzenden Metalle weniger geeignet sind. Der Kerndraht wird durch die Paste gezogen, nachdem seine Oberfläche vorher durch chemische Behandlung und Erhitzung gereinigt worden ist. Hierauf wird durch mäßiges Erwärmen des Drahtes im Ofen oder mittels elektrischen Stromes zunächst das Paraffinöl abgedampft (ca. 300°—500° C) und dann durch Erhitzen bis auf helle Rotglut (ca. 1000° C) die Substanz auf dem Kerndraht festgesintert, wobei sie gleichzeitig in das Oxyd übergeht oder bei Anwesenheit von Kohlensäure in das Karbonat. Dieser Prozeß wird nun so oft wiederholt, bis die Oxydschicht die gewünschte Dicke hat und der Kerndraht vollständig bedeckt ist. Nimmt man festes

Paraffin oder Harz, so kann man nach dem Fertigstellen der Paste diese entweder warm-flüssig verwenden oder man läßt die Masse erstarren und schneidet Stangen daraus. Mit diesen fährt man dann am rotglühenden Kerndraht entlang[1]).

Ein zweites Verfahren besteht darin, in Wasser lösliche Substanzen zu verwenden, also die Nitrate oder Hydroxyde. Hierbei tritt allerdings die Schwierigkeit auf, daß der Kerndraht, wenn er Spuren von Verunreinigungen an der Oberfläche oder eine verschieden rauhe Oberfläche hat, sich nicht gleichmäßig benetzt. Die nach einem einmaligen Tauchen erhaltene Schicht ist sehr dünn, so daß man bei diesem Verfahren fünfzig bis hundertmal tauchen und glühen muß, ehe der Faden eine gute Bedeckung hat. Das Glühen muß in Kohlensäure vorgenommen werden, damit sich das Karbonat bildet, welches im Wasser fast nicht löslich ist. In Fig. 65 ist eine in Amerika benutzte Anordnung dargestellt[2]). Mittels Preßluft wird die Nitratlösung aus E in A gehoben. Beim Senken strömt in A Kohlensäure nach, so daß der Draht B, der mittels eines kleinen Gewichtes gerade gespannt ist, sofort in CO_2 geglüht werden kann. Das Glühen muß sehr sorgfältig erfolgen, da nach dem Verdampfen des Wassers das Nitrat zunächst schmilzt. Hat man nicht dafür gesorgt, daß der Draht an allen Stellen sich gleichmäßig benetzt (dies tritt nämlich nicht ein, wenn die Oberfläche mit Verunreinigungen bedeckt ist oder glatte Stellen hat), so läuft das geschmolzene Nitrat unter dem Einfluß der Kapillarkräfte zusammen und bildet Tröpfchen. Hierdurch bekommt der Oxyddraht ein knötchenartiges

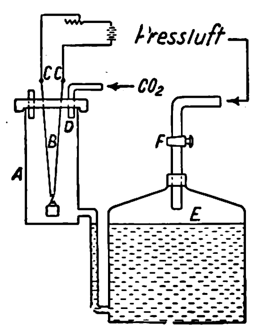


Fig. 65. Herstellungsverfahren für Oxydkathoden.


Fig. 66. Knötchenbildung bei Oxydkathoden (H. Rukop, Telef.-Ztg. 38, 27. 1924).

[1]) W. Statz, ZS. f. techn. Phys. 8, 451, 1927; C. Davisson u. S. H. Germer, Phys. Rev. 24, 666. 1924.

[2]) W. Statz, ZS. f. techn. Phys. 8, 453. 1927.

oder perlschnurähnliches Aussehen, wie die Fig. 66 zeigt. Untersuchungen an solchen Kathoden können keine einwandfreien Resultate ergeben (Aufheizeffekte, Fackelbildung). Man wird deshalb versuchen durch Ausglühen oder Aufrauhen die Oberfläche möglichst gleichartig



Fig. 67a. Oxydkathode nach dem Pasteverfahren hergestellt.



Fig. 67b. Oxydkathode nach dem Schmelzverfahren hergestellt.

zu machen. Hat man jedoch beim ersten Tauchen und Abdampfen eine gleichmäßige Schicht erzielt, so benetzt sich dann der Draht sehr gut und die Kathoden erhalten ein Aussehen, wie Fig. 67. Der in Fig. 67a dargestellte Oxydfaden hat allerdings eine zu dicke Schicht,

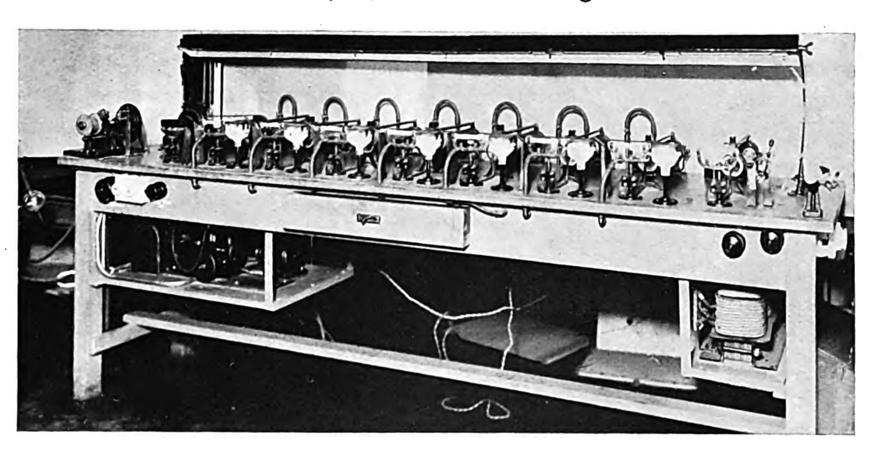


Fig. 68. Anordnung zur laufenden Herstellung von Oxydkathoden.

sodaß in diesem Falle die Schicht Risse zeigt, die senkrecht zur Drahtachse verlaufen und infolge mechanischer Beanspruchung entstanden sind. Es kann dann leicht ein Abbröckeln der Schicht eintreten. Statt die Nitrate zu lösen, kann man den Draht auch durch eine Nitrat-

schmelze ziehen oder mit einem Nitratkristall am glühenden Draht entlang streichen. Diese beiden letzten Verfahren sind jedoch nicht zu empfehlen, da sehr leicht Knötchenbildung eintritt. Im allgemeinen scheint es vorteilhafter zu sein, auch die Nitrate und Hydroxyde in Paraffinöl aufzuschwemmen, wie es von der Osramgesellschaft gemacht wird[1]). Diese Verfahren werden in der Praxis als Schmelzverfahren bezeichnet. Bei nicht zu dicken Schichten lassen sich sehr gute Oxydkathoden herstellen, die einwandfrei reproduzierbar sind. Um für die Glühkathodenröhren das Fadenmaterial laufend herstellen zu können, wurde von der Osramgesellschaft[1]) ein Verfahren ausgearbeitet, das darin besteht, die notwendigen Tauch- und Glühprozesse nacheinander auszuführen. Der Draht spult sich von einer Rolle ab, durchläuft einen ersten Glühofen, der zum Reinigen der Drahtoberfläche dient, dann eine Vorrichtung zum Bestreichen des Drahtes mit der Paste, danach wiederum einen Glühofen, wieder eine Vorrichtung zum Bestreichen usw., erhält schließlich eine Schutzschicht und wird wieder aufgespult. Die Anordnung ist in Fig. 68 wiedergegeben. Es ist damit möglich, in der Stunde 80 bis 100 m Draht mit einer gleichmäßigen Oxydschicht zu überziehen[1]).

Ein zu hohes Erhitzen der Oxydkathoden während des Präparierens muß verhindert werden, da sich leicht die dunkelblau bis schwarz aussehenden Platinate oder Nickelate usw. bilden, die das Absorptionsvermögen und damit die Strahlung einer solchen Kathode soweit heraufsetzen, daß zur Erreichung derselben Temperatur unter Umständen die doppelte bis dreifache Heizleistung benötigt wird. Daraus sieht man, daß die Temperatur aus den Heizdaten und Abmessungen nicht bestimmt werden kann im Gegensatz zu den Kathoden der ersten und zweiten Gruppe. Es sind immer die wahren Temperaturen zu bestimmen. Infolgedessen ist es auch erklärlich, warum die Werte der Austrittsarbeiten, z. B. für die Erdalkalioxyde, bei den verschiedenen Forschern so sehr voneinander abweichen. Auch die Ungenauigkeit der Oberflächenbestimmung, die durch die Rauheit der Oberfläche bedingt ist, macht die Bestimmung der spezifischen Emission äußerst schwierig.

Ordnet man die einzelnen Oxydverbindungen nach dem Schema des periodischen Systems der Elemente, so kann man im Verhalten der spezifischen Emission deutlich zwei Richtungen herauslesen, nach denen ein Anstieg erfolgt. Einerseits in horizontaler Richtung von den Gruppen IV und III nach der Gruppe II, andererseits in vertikaler

---

[1]) W. Statz, ZS. f. techn. Phys. 8, 451. 1927.

Richtung in derselben Gruppe von den leichteren Elementen zu den schwereren. Man könnte also sagen, daß mit zunehmendem Atomvolumen die Ablösearbeit der Elektronen sinkt, oder was dasselbe ist, daß bei gleicher Temperatur die spezifische Elektronenemission mit Zunahme des Atomvolumens steigt. Neuere Untersuchungen bestätigen dieses auch noch für die Alkalimetalle[1]). Der Verfasser konnte in vielen Resultaten zeigen, daß es ganz gleichgültig ist, von welchen Verbindungen eines Metalls man ausgeht. Es wurden die Nitrate, Karbonate, Hydroxyde, Hydrate, Fluoride und Oxyde eines Erdalkalimetalls genau untersucht. Die endgültig erhaltene spezifische Emission hatte bei gleicher Temperatur innerhalb der Meßfehlergrenzen dieselbe Größe. Der einzige feststellbare Unterschied war eine verschiedene Aktivierungszeit der Kathode bei den verschiedenen Ausgangsmaterialien.

Die Anschauung über den Emissionsvorgang bei Oxydkathoden ist jetzt die (besonders nach den Veröffentlichungen von W. Espe), daß die Elektronenaustrittsarbeit nur durch das Metall bestimmt ist und der Sauerstoff keinen direkten Anteil hat[2]). Die Oberfläche einer Oxydkathode besteht also aus einer dünnen Metallschicht (atomar), die sich infolge Reduktion, thermischer Dissoziation oder Elektrolyse des Oxyds bildet. Die darunterliegende Oxydschicht stellt nur ein Reservoir dar und muß eine gute Leitfähigkeit besitzen, um die Aufheizeffekte („bright spots", Arnold, Phys. Rev. **16**, 70. 1920) möglichst klein zu halten. Dem Sauerstoff der Oxydschicht wird bei den Oxydkathoden eine ähnliche Rolle zufallen, wie bei der Wolfram-Oxyd-Caesiumkathode. Ein Erdalkalimetallfilm wird auf einer Sauerstoffschicht bis zu höheren Temperaturen beständig sein, als auf einem Metall als Unterlage.

In der Technik werden meistens Oxydgemische verwendet, d. h. also Gemische von BaO, SrO und CaO. Es sind eine große Reihe von Patenten angemeldet und erteilt, in welchen vorgeschlagen wird zu den Erdalkalimetallen noch weitere Substanzen zuzumischen[3]). Spanner und Simon[4]) geben Kurven für die Abhängigkeit der spezifischen Emission von der Zusammensetzung solcher Gemische an. In Fig. 69

---

[1]) z. B.: J. A. Becker, Phys. Rev. 28, 341. 1926.

[2]) Telefunken D.R.P. 441426; D.R.P. a A 37991 und 37992; L. R. Koller, Phys. Rev. **25**, 671. 1925; H. Rothe, ZS. f. Phys. **36**, 737. 1926; H. A. Barton, Phys. Rev. **26**, 360. 1925; **27**, 739. 1926; W. Espe, Wiss. Veröff. Siemens-K. V, **3**, 29, 46. 1927.

[3]) z. B.: Brit. Patent 123126, 1918, Western El. Co.; D.R.P. 441426, 1922, Telefunken.

[4]) H. J. Spanner, Ann. d. Phys. **75**, 609. 1924. H. Simon, ZS. f. techn. Phys. 8, 434, 1927.

ist eine derartige Kurve wiedergegeben. Es liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, daß die zweite Komponente eine rein katalytische Wirkung hat und nur einen schnelleren Verlauf des Reduktionsvorganges bzw. der Dissoziation oder Elektrolyse hervorruft. Andererseits ist es auch möglich, daß entsprechend der thorierten Wolframkathode die Elektronenaustrittsarbeit direkt durch die zwischengelagerten Atome der zweiten Komponente eine Änderung erfährt.

Das Entgasen der Oxydkathoden nimmt eine bedeutend längere Zeit in Anspruch, als das Entgasen der Kathoden der ersten und

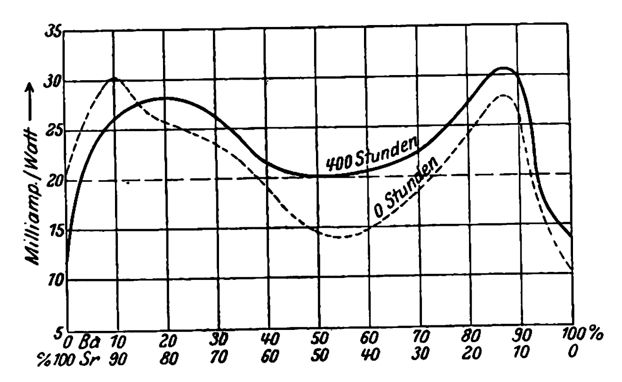


Fig. 69. Abhängigkeit der Emission pro Watt Heizung von der Zusammensetzung eines Oxydgemisches.

zweiten Gruppe. Zunächst ist infolge der porösen Struktur der festgesinterten Masse eine große Menge Gas adsorbiert, ferner tritt ein Teil der Umwandlung oder des Zerfalls der Oxyde erst beim Anlegen der Anodenspannung ein und endlich darf man die aufgebrachten Verbindungen nicht zu hoch erhitzen, da sonst ein zu starkes Verdampfen eintritt. Man bringt zunächst die Kathode langsam auf 1200° bis 1400° K ohne Anodenspannungen anzulegen. Darauf glüht man die Metallteile mittels Hochfrequenz aus oder erhitzt sie durch Elektronenbombardement von einem Hilfsfaden (Wolfram) aus, bis der Gasdruck kleiner als 10^{-5} mm Hg geworden ist. Dann verdampft man einen Getter, der so angebracht werden muß, daß er sich auf der zu untersuchenden Kathode nicht niederschlagen kann, und zieht schließlich die Röhre ab. Jetzt folgt der Formierprozeß. Die Entladungsröhre brennt dabei ein bis zwei Stunden in Emissionsschaltung. Ein vorheriges kurzzeitiges Erhitzen auf noch etwas höhere Temperatur (1500° K), als die spätere Betriebstemperatur, ist sehr vorteilhaft und befördert den Formierungsprozeß.

Sind die Schichten sehr dick, so muß man den Formierungsprozeß auf der Pumpe vornehmen, da beim Anlegen der Anodenspannung nochmals eine größere Menge Gas abgegeben wird, da durch den die Schicht durchfließenden Emissionsstrom eine Zersetzung infolge Elektrolyse eintritt[1]). Aus diesem Grunde ist es vorteilhaft, während des Entgasens die Kathode dauernd brennen zu lassen und die Anodenspannung in kurzen Abständen ein und aus zu schalten.

Gegen Unterheizung sind Kathoden mit dicken Oxydschichten sehr empfindlich, da der von dem Kerndraht nach der Anode fließende Elektronenstrom in der Schicht einen größeren Widerstand bei niedrig geheizter als bei hochgeheizter Kathode findet. Ist die Schicht nicht gleichmäßig, so wird die Verteilung des Stromes innerhalb der Schicht

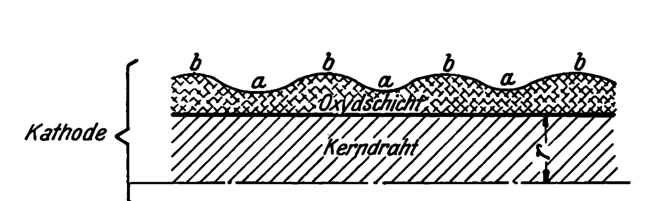


Fig. 70. Schematischer Schnitt durch eine Elektrodenanordnung mit Oxydkathode.

sehr verschieden sein (schematisch in Fig. 70 angegeben). Die Stellen „a“ mit dem geringsten Widerstand erhitzen sich infolge des Stromdurchgangs nicht so stark wie die Stellen „b“ mit höherem Widerstand. Die höher erwärmten Stellen geben dann höhere Teilströme und es findet eine weitere Erwärmung der Stellen „b“ statt, so daß infolge des Aufheizeffektes „Fackelbildung“ eintritt, d. h., die Entladung geht in Form kleiner Lichtbögen von einigen wenigen Stellen aus. An diesen Stellen verdampft das Oxyd sehr rasch, so daß eine Unterheizung leicht zur Zerstörung der Kathode führen kann. Solche Aufheizeffekte sind zuerst von H. D. Arnold[2]) beschrieben und in neuerer Zeit von W. Espe[1]) genauer untersucht worden.

---

[1]) H. A. Barton, Phys. Rev. **26**, 360. 1925; W. Espe, Wiss. Veröff. d. Siemens-K. V, **3**, 46. 1927.

[2]) H. D. Arnold, Phys. Rev. **16**, 70. 1920.

Der Bau von Senderöhren mit Oxydkathode und höherer Anodenspannung wird durch die Aufheizeffekte sehr stark beeinträchtigt, so daß man bis jetzt Röhren mit Oxydkathoden für größere Leistungen noch nicht auf dem Markt findet.

In der Technik hat man auf verschiedenen Wegen versucht, diesem Übel abzuhelfen, und zwar durch Mischungen mehrerer Substanzen[1]), durch Zusetzen von Metallpulvern[2]) und schließlich durch Verwendung sehr dünner Schichten.

Die Schmelzpunkte der Erdalkalioxyde liegen nach E. E. SCHUMACHER:

für CaO bei 2849° K,
„ SrO bei 2703° K,
„ BaO bei 2196° K.

Die besten Resultate ergeben sich nun, wenn man die Oxydkathoden nach dem dritten Verfahren, dem sog. Metalldampfverfahren[3]) herstellt. Dieses ist fast identisch mit dem in § 2 beschriebenen Verfahren für die Caesiumkathode. Es ist insofern das beste Verfahren, als die Herstellung der Oxydkathoden erst im Hochvakuum erfolgt. Man verwendet zu diesem Zweck einen oxydierten Metalldraht, insbesondere einen oxydierten Wolframdraht. Diesem stellt man im Entladungsgefäß eine Platte gegenüber, die auf der dem Draht zugekehrten Seite ein Stück Erdalkalimetall trägt, an Stelle der Platte kann natürlich auch direkt die Anode verwendet werden. Nach dem Auspumpen des Entladungsgefäßes wird die Platte soweit erhitzt, daß das Erdalkalimetall verdampft. Gleichzeitig wird der oxydierte Wolframdraht auf dunkle Rotglut erhitzt, und zwar soweit, daß das Wolframoxyd noch nicht abdampft, das Erdalkalimetall mit ihm jedoch reagieren kann, so daß sich das Oxyd bildet, während das Wolframoxyd den Sauerstoff dazu abgibt. Für die Herstellung von Oxydkathoden dieser Art kommen nur solche hochemittierenden Substanzen in Frage, die chemisch aktiver sind als das Kerndrahtmetall.

Die Herstellung des Metalldampfes kann auch aus leicht zersetzlichen Metallverbindungen, z. B. den Aziden, erfolgen. In diesem Fall muß man das Azid durch langsames Erhitzen auf 150° C bis 170° C zunächst zersetzen und dann durch weiteres Erhitzen das Metall ver-

---

[1]) Telefunken D.R.P.ª G 54306; J. SPANNER, Ann. d. Phys. 75, 609. 1924; H. SIMON, ZS. f. techn. Phys. 8, 434. 1927.

[2]) Brit. Patent 123126, 1918; Am. Patent 1591717, 1922, Western El. Co.; Brit. Patent 226531; Franz. Patent 575004 und 582996 der Westinghouse Co.

[3]) Dieses Verfahren ist zuerst von der Philips-Ges. in Eindhoven, Holland angegeben worden 1923; D.R.P. 443323, 1923.

dampfen. Erfolgt die Erhitzung des Azids zu rasch, so geht der Zerfall momentan vor sich und das Azid verpufft[1]).

Kathoden dieser Art benötigen eine ebenso kleine Pumpzeit wie die Kathoden der ersten Gruppe, da das verdampfende Metall gleichzeitig als Getter wirkt. Durch rein thermische Erhitzung ist eine Aktivierung scheinbar nicht möglich, da die Oxyde der Erdalkalimetalle vorher ab-dampfen.

Zum Vergleich der verschiedenen Herstellungsverfahren sind in Fig. 71 die Veränderungen der Sättigungsströme während einer längeren

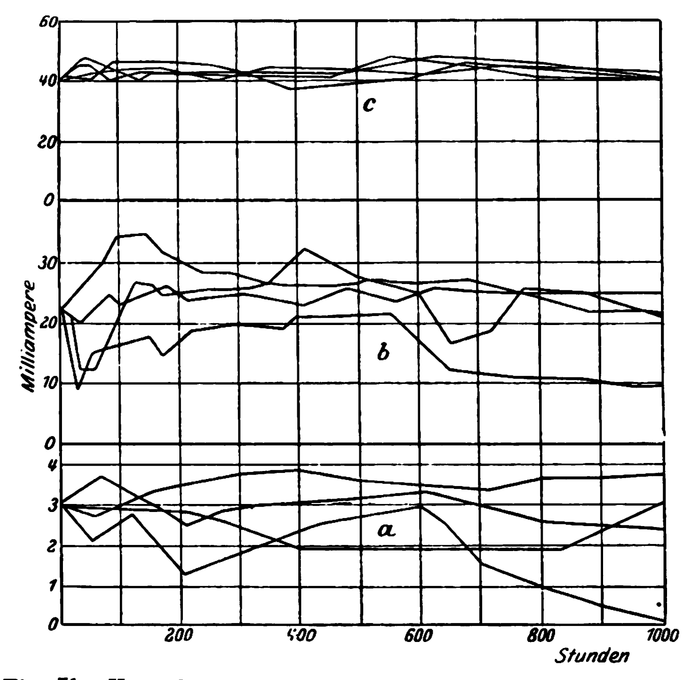


Fig. 71. Veränderung der Sättigungsströme verschieden hergestellter Oxydkathoden mit der Lebensdauer.

Betriebszeit dargestellt. Die Kathoden „a" hatten knötchenartiges Aussehen, die Kathoden „b" waren sehr gleichmäßig, jedoch wie „a" nach dem Pasteverfahren hergestellt, während die Kathoden „c" nach dem Metalldampfverfahren hergestellt waren. Die letzteren sind

[1]) Nach L. Wöhler und F. Martin, ZS. f. angew. Chem. 30, 33. 1917 liegen die Verpuffungstemperaturen wie folgt:

für Calciumazid bei 158° C,
„ Strontiumazid „ 169° C,
„ Bariumazid „ 152° C.

während der Versuchsdauer am gleichmäßigsten. Die Kathoden „a" zeigten sehr starke Aufheizeffekte und des öfteren Entstehen von kleinen Bogenentladungen.

Für die Praxis hat das letzte Verfahren den großen Vorteil, daß man von dem Platin abgehen und sehr dünndrähtige Oxydkathoden herstellen kann. Kerndrähte von 0,009 mm Durchmesser werden in normalen Rundfunkröhren benutzt und benötigen nur noch 30 bis 60 Milliampere als Heizstrom. Gerade die dünnen Drähte ließen sich nach dem früheren Pasteverfahren sehr schwer mit einer gleichmäßigen Oxydschicht überziehen.

§ 5. Metalle mit Gasbeladung[1]).

Während es sich bei den ersten drei Gruppen letzten Endes immer um die spezifische Emission des reinen Metalls handelt, die unter Umständen durch die Art des Trägermaterials — oxydiert oder nicht, Oxydschicht oder Metallschicht — etwas beeinflußt wird, so haben wir es bei der vierten Gruppe um eine direkte Einwirkung im Metall okkludierter Gase zu tun[2]). Es handelt sich im wesentlichen um okkludierten Wasserstoff, bzw. um Wasserstoffverbindungen mit dem Metall. Eine Klärung des Emissionsvorganges liegt bis jetzt noch nicht vor. CONGDON und PLOTTER[2]) untersuchen Wolframkathoden in Argon und Wasserstoff, SUHRMANN[3]) Platin und Tantal in Wasserstoff, SIMON[4]) Wolfram und Tantal in Restgasen und Wasserstoff. Sie finden für Wasserstoff, solange noch meßbare Gasmengen in den Glühfäden aufgespeichert sind oder die Glühfäden von H_2 umgeben werden, eine Erhöhung der spezifischen Emission des betreffenden Metalls.

Den Einfluß einer Sauerstoffbedeckung auf einem Wolframdraht haben LANGMUIR und KINGDON eingehend untersucht[5]). Um den Sauerstoffbelag dauernd zu erhalten, wurde immer neuer Sauerstoff der Kathode in geringer Menge zugeführt, der aus einem Gemisch von BaO und $KMnO_2$ durch Erhitzung entwickelt wurde.

---

[1]) Vgl. Teil I, Kap. 8, § 4.

[2]) H. A. WILSON, Phil. Trans. A, **202**, 263. 1903; **208**, 247. 1908; O. W. RICHARDSON, Phil. Trans. A, **207**, 1. 1906; J. F. CONGDON, Phil. Mag. **47**, 458. 1924; H. H. PLOTTER, Phil. Mag. **46**, 780. 1923; M. HOLMES, Science **56**, 201. 1922; L. L. LOCKROW, Phys. Rev. **19**, 97. 1922; G. BORELIUS, Ann. Phys. (4) **83**, 121. 1926; KEIZO IWASE, Sc. Reports Tôhoku Univ. **15**, 531. 1927.

[3]) R. SUHRMANN, ZS. f. Phys. **13**, 17. 1923.

[4]) H. SIMON, ZS. f. techn. Phys. **5**, 221. 1924; **8**, 435. 1927.

[5]) J. LANGMUIR und H. K. KINGDON, Proc. Roy. Soc. London **107** A, 61. 1925.

Der Verfasser untersuchte den Einfluß von Stickstoff auf die spezifische Elektronenemission des Tantal und konnte auch da eine Steigerung der spezifischen Emission feststellen, die solange anhielt, solange Stickstoff im Draht vorhanden war.

Bei allen diesen Untersuchen ist es schwer zu sagen, welche Gase schließlich die wirksamen sind. Es handelt sich immer um sehr geringe okkludierte Mengen, die im Verhältnis zu den in den übrigen Metallteilen okkludierten Gasmengen klein sind. Um sich gasbeladene Kathoden herzustellen, geht man von einem im Vakuum möglichst gut entgasten Draht aus und brennt ihn dann in dem betreffenden Gase bei etwa 10^{-3} bis 10^{-4} mm Hg.

Zweites Kapitel.

Elektrodenanordnung und Materialien.

§ 1. Materialien der Anode.

Eine der wichtigsten Fragen bei der Untersuchung der Glühkathoden ist die Wahl des Anodenmaterials, da dieses auf den Emissionsvorgang sehr großen Einfluß haben kann. Es müssen alle Materialien vermieden werden, die sich sehr langsam entgasen lassen bzw. leicht zersetzliche Verbindungen enthalten. Als ungeeignet hat sich Eisen herausgestellt, auch wenn es besonders vorentgast wird. Es enthält fast immer Eisenoxyde, die erst unter dem Einfluß der Entladung zerfallen und die Emission einer Kathode herabsetzen. Ebenso schädlich wirken die in den meisten Metallen enthaltenen Kohlenstoffverbindungen und Kohlenstoff selbst. Wie anfangs erwähnt, reagiert der Kohlenstoff sehr stark mit Wolfram und erhöht dessen Widerstand. Bei gleichzeitiger Anwesenheit eines „Getters“ und Kohlenstoff bilden sich Karbide, die sich auf den Kathoden niederschlagen können, sodaß deren Abstrahlungsvermögen geändert wird. Die Kohlenstoffverbindungen reagieren selbst mit den Oxydschichten der Oxydkathoden und bewirken Veränderungen der Oberfläche. Es ist deshalb zweckmäßig, möglichst reine Substanzen zu verwenden und diese sehr gut zu entgasen. Man sollte stets eine chemische Untersuchung des Anodenmaterials vornehmen.

Am besten eignen sich die hochschmelzenden Metalle. Unter ihnen nimmt Tantal wiederum eine besondere Stellung ein, da es Gase auch im heißen Zustande bindet (vgl. S. 295). Die entstehenden Verbindungen sind erst bei sehr hohen Temperaturen flüchtig, so daß keine Gefahr besteht, daß sie sich auf der Kathode niederschlagen. Unter den niedriger schmelzenden Metallen hat sich Nickel sehr gut bewährt. Es ist leichter



zu beschaffen als Tantal und läßt sich auch besser verarbeiten. Es enthält jedoch sehr oft Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen, die sorgfältig entfernt werden müssen. Es ist deshalb vorteilhaft, hochvakuumgeschmolzene Metalle zu verwenden[1]).

Neuerdings ist man in der Lage, metallisches Zirkon duktil herzustellen[2]). Zirkon als Anodenmetall würde ganz besondere Vorteile haben, da seine Verbindungen fast alle im Metall löslich sind, so daß stets eine aktive Metalloberfläche vorhanden ist. Zur Herstellung des Zirkons verwendet van Arkel die in Fig. 72 dargestellte Anordnung. Er geht vom Zirkontetrajodid aus, das sich im Gefäß „C" befindet. Auf dem dünnen Wolframfaden „A" schlägt sich das Zirkon nieder, sobald dieser auf Gelbglut erhitzt wird. Es ist von Vorteil, das Glasgefäß aus Pyrexglas herzustellen, weil man durch stärkere Erhitzung den Dampfdruck des $Zr J_4$ bedeutend erhöhen kann.

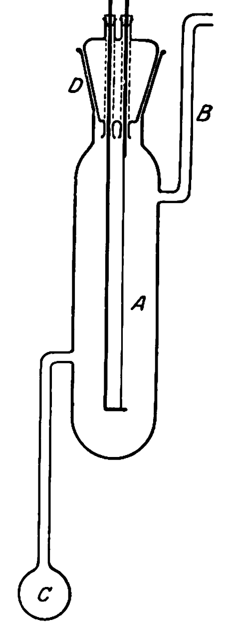


Fig. 72. Anordnung zur Zirkonherstellung nach van Arkel.

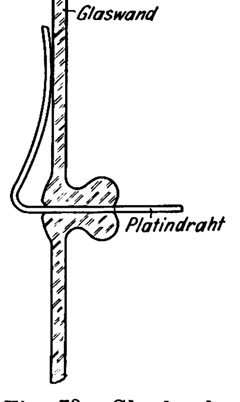


Fig. 73. Glasdurchschmelzung für Wandbelaganode.

Besonders reine Verhältnisse ergeben sich, wenn man nach dem Ausheizen des Entladungsgefäßes die Anode durch Verdampfen eines Metalls herstellt, also den auf der Glaswand niedergeschlagenen Spiegel als Anode verwendet. Bei der Untersuchung von Glühkathoden der ersten Gruppe wird man neben dem zu untersuchenden Faden einen Hilfsfaden aus dem gleichen Material anbringen und verdampfen. Die Glasglocke wird dann zweckmäßig zylindrisch ausgebildet, zwei Platindrähte hindurchgeschmolzen, gemäß Fig. 73 leicht federnd an die Glaswand angelegt. Sie dienen als Anodenanschlüsse. Nach der Herstellung des Spiegels mißt man den Widerstand zwischen den beiden Platindurchführungen, um sich zu überzeugen, daß der Spiegel dick

[1]) Heräus-Vakuumschmelze A.-G., Hanau (Main).

[2]) A. E. van Arkel und J. H. de Boer, ZS. f. anorg. und allg. Chem. **148**, 345. 1925; J. H. de Boer und J. D. Fast, ZS. f. anorg. und allg. Chem. **153** 1. 1926.

genug ist und in allen Teilen gut zusammenhängt. Der Widerstand soll kleiner als 100 Ohm sein. Um Risse in der Schicht zu vermeiden, hält man während des Verdampfens die Glasglocke auf Zimmertemperatur bzw. auf der Temperatur, auf der sie sich während der Messung befindet. Andernfalls können die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten des Glases und des Metalls bei Temperaturänderungen leicht zu Rissen oder sogar zum Abblättern des Spiegels führen. Die Verdampfung mittels Hochfrequenz vorzunehmen, ist nicht anzuraten, da der Spiegel, sobald er dick genug ist, selbst Strom führt, sich erhitzt und wieder verdampft. Will man mit dem Spiegel die Getterwirkung verbinden, so benutzt man die Erdalkalimetalle. Man bringt z. B. ein Stück Calcium innerhalb einer Wolframwendel an, die mittels elektrischen Stromes erhitzt wird. Fig. 74 zeigt die Anordnung, wie sie von DUSHMAN und seinen Mitarbeitern benutzt wurde.

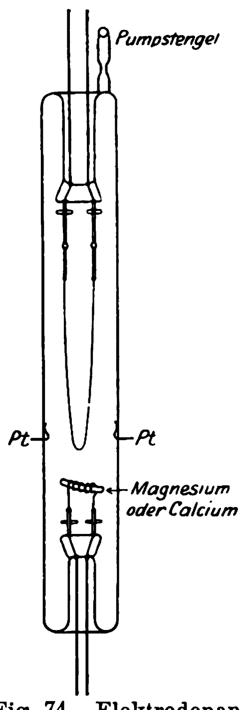


Fig. 74. Elektrodenanordnung nach DUSHMAN.

Da im allgemeinen derartige Spiegel sehr aktiv sind und Gase von ihnen stark absorbiert werden, so ist es nicht immer ein Vorteil (besonders bei Messungen von Anlaufcharakteristiken), Metallspiegel als Anode zu verwenden. Sie können nicht wieder entgast werden. Man kennt die Oberflächenbeschaffenheit nicht.

§ 2. Besondere Elektrodenanordnungen.

Steht eine Hochfrequenzglüheinrichtung zur Verfügung, so ist es das beste, eine besondere zylindrische Metallanode zu benutzen, in deren Achse sich der Glühfaden befindet. Zum Ausschalten der Endeinflüsse der Kathode verwendet man die Schutzringschaltung, die in Fig. 75 schematisch dargestellt ist. Die Hauptschwierigkeit liegt bei dieser Anordnung darin, den Entgasungszustand und die Oberflächenbeschaffenheit der drei Anoden gleich zu machen, damit sie nicht verschiedene Voltaspannungen gegen die Kathode besitzen. In Fig. 75 sind A_1 die Meßanode, A_2 und A_3 die Schutzanoden, bei D_1 und D_2 sind an der Glühkathode zwei dünne Drähte zur Messung der Spannung angebracht. Ferner gestattet bei dicken Drähten der Raum zwischen den Anoden eine Temperaturmessung mittels Pyrometer zu Kontroll-

zwecken. Die von KINGDON und LANGMUIR[1]) benutzte Schutzringanordnung ist in Fig. 76 wiedergegeben. Innerhalb eines Glasrohres sind drei Glühfäden angebracht („a“ Faden aus thoriumhaltigem

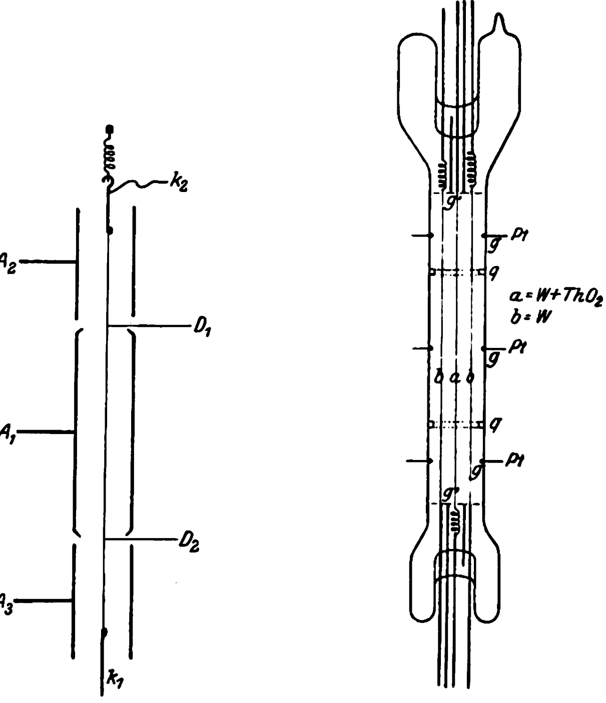


Fig. 75. Schutzringanordnung (schematisch).

Fig. 76. Schutzringanordnung von KINGDON und LANGMUIR.

Wolfram, „b“ Fäden aus reinem Wolfram), die mittels Federn straff gehalten werden. Zwei Quarzringe „q“ teilen die Rohrwand in drei Zylinder. Jeder hat zwei Platindurchführungen Pt. Durch Verdampfen eines Wolframfadens erhält man drei getrennte Wandbeschläge, durch die Quarzringe isoliert, da deren Seitenfläche und Rückseite vom Beschlag frei bleibt. Zwei

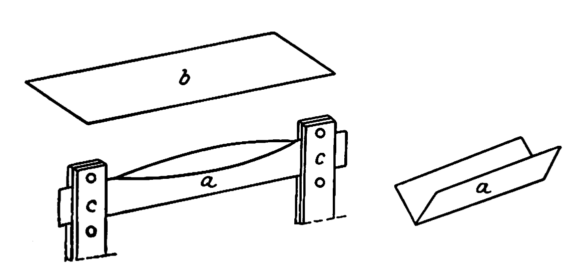


Fig. 77. Anordnung von SCHUMACHER und HARRIS (Bootmethode).

[1]) K. H. KINGDON und J. LANGMUIR, Phys. Rev. 22, 150. 1923.

Schutzplatten „g“ verhindern, daß die Quetschfüße sich beschlagen, durch welche die Zuführungen der Glühdrähte geführt sind.

Bei Oxydkathoden sucht man sich oft dadurch die Schutzringanordnung zu ersparen, daß man den Kerndraht lang wählt und nur den gleichmäßig heißen Teil innerhalb der Anode mit Oxyd bestreicht. Die Oxydschicht muß sehr gleichmäßig sein. Dünnere Randpartien müssen unbedingt vermieden werden.

Kann man die zu untersuchende Substanz auf dem Kerndraht nicht festsintern, so wird man die Kathode als kleinen Trog ausbilden, der dann die Substanz aufnimmt. Schumacher und Harris[1]) verwenden ein V-förmig gebogenes Wolframblech, wie in Fig. 77 dargestellt („Bootmethode“). Dieses wird mit der zu prüfenden Substanz angefüllt. Das V-förmige Wolframblech „a“ wird in zwei Träger „c“ eingeklemmt und mittels elektrischen Stromes erhitzt. Es wurden auf diese Weise eine große Anzahl von Verbindungen der seltenen Erden untersucht.

§ 3. Äquipotentialkathoden.

Gemäß dem in Teil I, Kap. 11, § 2c Gesagten, spielt der Spannungsabfall längs der Kathode oft eine beträchtliceh Rolle. Durch besondere Schaltverfahren läßt sich dieser Einfluß beseitigen. Diese beruhen

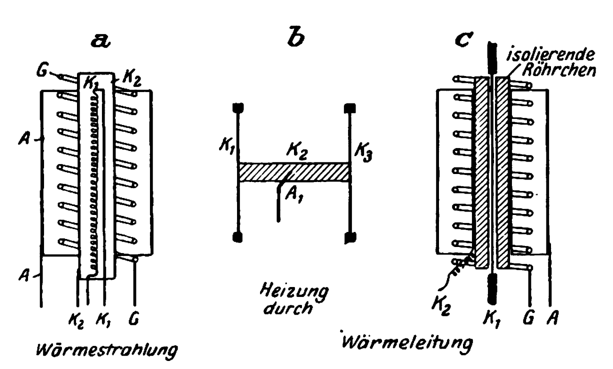


Fig. 78. Äquipotentialkathoden.

darauf, daß mit unterbrochenem Heizstrom gearbeitet wird und zwischen den Unterbrechungen des Heizstromes, die sehr schnell aufeinander folgen, die Anodenspannung eingeschaltet wird. In diesen Augenblicken hat dann die Kathode überall dieselbe Spannung gegen die Anode, ist also eine Äquipotentialkathode. Eventuell wird, solange der Heiz-

[1]) E. E. Schumacher und E. Harris, Amer. Chem. Soc. 48, 3108. 1926.



strom fließt, eine Gegenspannung an die Anode gelegt. Ein anderes Mittel ist die indirekte Heizung der Kathode. Diese kann durch Wärmeleitung, Wärmestrahlung, Elektronen- oder Ionenbombardement erfolgen, oder auch durch Kombination derselben[1]). In Fig. 78 sind drei verschiedene Formen indirekt geheizter Kathoden schematisch dargestellt. Fig. 78a zeigt eine von A. W. HULL[2]) vorgeschlagene Anordnung. Die indirekte Heizung erfolgt durch Strahlung und Elektronenbombardement. K_1 ist die Heizquelle, K_2 die indirekt geheizte Kathode, ein Nickel- oder Platinzylinder, der auf der Außenseite eine Oxydschicht trägt. G ist die Steuerelektrode und A die Anode. Die indirekte Heizung kann in diesem Fall gleichzeitig als Kathode des Gleichrichters $K_1 K_2$ benutzt werden. Die erhaltene Gleichspannung dient dann als Anodenspannung für die Dreielektrodenröhre K_2 G A. Bei der Anordnung 78b erfolgt die indirekte Heizung durch Wärmeleitung und zwar ist hier die Heizquelle metallisch mit der eigentlichen Kathode K_2 verbunden, die von dem breiten Blechstreifen gebildet wird, dessen Oberfläche mit den zu untersuchenden Substanzen bedeckt wird[3]). K_1 und K_3 sind zwei Wolframdrähte. A_1 ist ein besonderer Anodenanschluß. Haben die beiden Drähte dieselben Dimensionen und werden sie gleichmäßig geheizt, so stellt der mittlere Blechstreifen mit großer Annäherung eine Äquipotentialkathode dar. Die dritte Anordnung stellt eine von Osram-Telefunken[4]) entwickelte Form dar. Als Heizquelle dient wiederum ein Wolframdraht, über den ein Isolierröhrchen aus Magnesia geschoben ist. Dieses trägt eine Nickel- oder Platinschicht, auf deren Oberfläche sich die Prüfsubstanz, z. B. das Oxyd eines Erdalkalimetalls befindet. Die Heizung erfolgt in diesem Fall auch durch Wärmeleitung. Jedoch ist auch bei hohen Temperaturen die Isolation zwischen Heizquelle und emittierender Schicht vollständig ausreichend.

Die indirekte Heizung hat nur den Nachteil, daß durch die meist erhebliche Heizleistung die Temperatur im Versuchsrohr recht beträchtlich gesteigert wird, sodaß in der Nähe befindliche Sonden, sobald sich auf ihnen eine hochemittierende Schicht niederschlägt, z. B. von der Kathode abgedampftes Oxyd oder „Getter", selbst Elektronenemission geben und so als Störungsquelle wirken.

---

[1]) D.R.P. 285031, 1914 (Siemens u. Halske); D.R.P. 312044, 1914 (Siemens-Schuckert); D.R.P. 358420, 1917 (Siemens-Schuckert, Schenkel); D.R.P. 333715, 1918 (Siemens u. Halske).

[2]) A. W. HULL, Proc. J. R. E. 11, 89. 1923.

[3]) Tschech. Pat. Anm. 1180/24 1924, Philips-Glühlampenfabrik, Holland.

[4]) H. SIMON, Telef.-Zeitg. 47, 45. 1927.

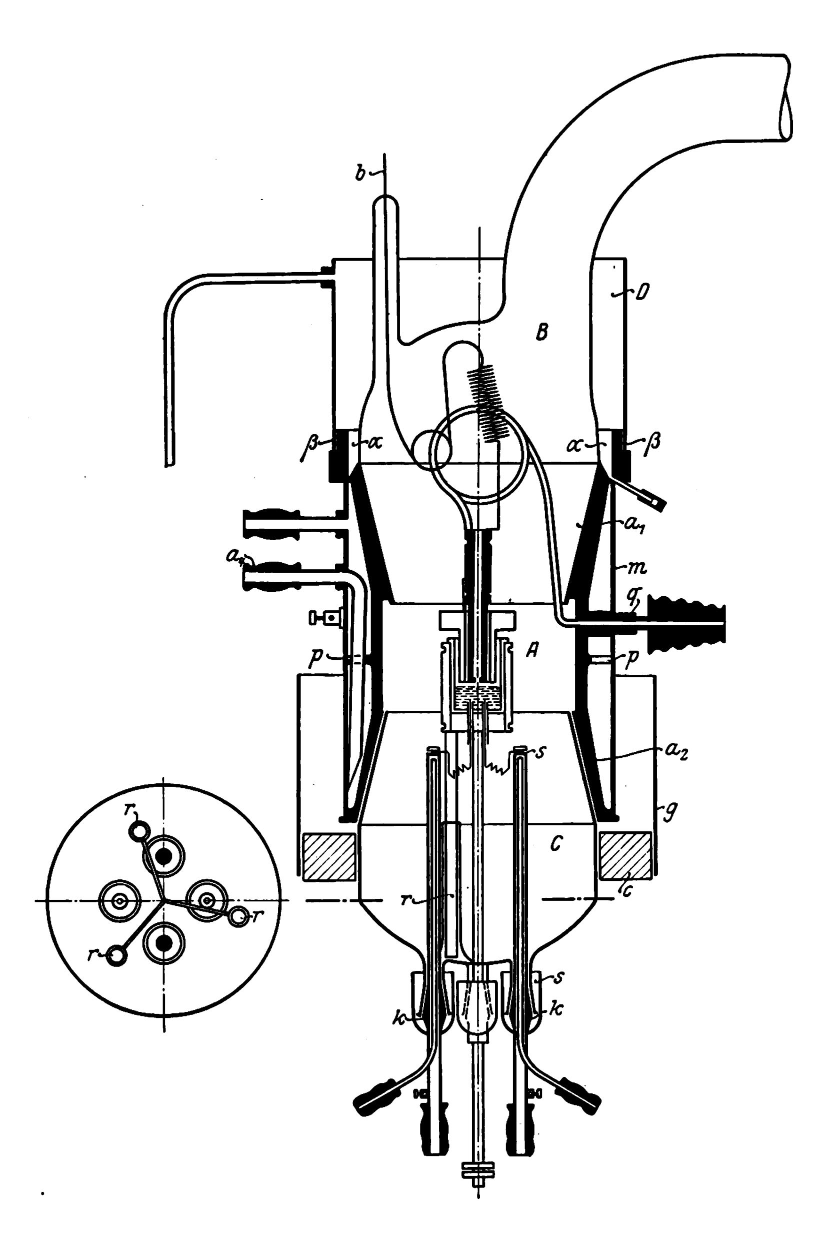


Fig. 79. Anordnung nach GOETZ zur Untersuchung der spezifischen Elektronenemission von Metallen in flüssigem Zustand. Der Teil „A" besteht aus Metall und kann mittels fließenden Wassers gekühlt werden. Die Teile „B" und „C" sind aus Glas hergestellt und durch Schliffe mit dem Teil A vakuumdicht verbunden.

Schließlich muß die indirekte Heizung überall dort verwendet werden, wo flüssige oder geschmolzene Substanzen untersucht werden sollen.

Um Metalle bei Umwandlungspunkten[1]) (Schmelzpunkten) zu untersuchen, schlägt A. Goetz[1]) eine „Topfanordnung“ vor, die in Fig. 79 wiedergegeben ist. Er verwendet einen Tiegel aus MgO oder ZrO_2, in dessen Außenwand eine schraubenförmige Rille eingepreßt ist, die den Heizdraht aufnimmt. Die zu untersuchenden Metalle müssen äußerst sauber sein, da bekanntlich beim Schmelzen die Verunreinigungen an die Oberfläche kommen und dort ein Häutchen bilden, sodaß man nicht die Emission des reinen Metalls, sondern die dieses Häutchens mißt. Deshalb schabt Goetz mehrmals die Oberfläche ab, nachdem das Metall wieder erstarrt ist. Gleichzeitig muß beachtet werden, daß die Emission des Schmelzguts von der des Tiegels getrennt wird.

Die oben genannte „Bootmethode“ kann auch zu Emissionsuntersuchungen von geschmolzenem Metall dienen. Letzteres darf sich natürlich nicht mit dem Trägermetall legieren.

Drittes Kapitel.

Evakuiermethoden und Temperaturbestimmung.

§ 1. Entgasung der Elektroden, Erzeugung und Messung des Hochvakuums[2]).

Auf die einzelnen Methoden der Vakuumerzeugung soll nicht eingegangen werden, sondern nur auf die wesentlichsten Punkte hingewiesen werden, die evtl. zu Fehlern bei den Untersuchungen an Glühkathoden führen können.

Bei allen Untersuchungen an Glühkathoden ist es unbedingt notwendig, auf die Erzeugung des Hochvakuums die größte Sorgfalt zu legen. Es sind möglichst alle Schliffe zu vermeiden, da die Dichtungsfette immer Gase abgeben. Anode und Kathode werden also in einen

[1]) A. Goetz, Phys. ZS. **24**, 377. 1923; **26**, 206. 1925; **27**, 795. 1926; **42**, 329. 1927; **43**, 531. 1917; A. Wehnelt und S. Seiliger, ZS. f. Phys. **38**, 443. 1916.

[2]) Vergleiche: S. Dushman, Production and Measurement of High Vacuum, published by the G. E. Rev., Schenectady, N. Y. 1922; deutsche Ausgabe: S. Dushman, Hochvakuumtechnik, Verlag J. Springer, Berlin 1926. A. Goetz, Physik und Technik des Hochvakuums, Vieweg & Sohn, 2. Aufl. Braunschweig 1926. Ferner dieses Handbuch: Bd. I. E. v. Angerer: Technik des Experimentierens.



Glaskolben eingeschmolzen und der Glaskolben mit einem Pumpansatz versehen, der so gestaltet wird, daß ein leichtes Abschmelzen des Entladungsgefäßes möglich ist. Zum Auspumpen benutzt man Diffusionspumpen und schaltet zwischen Evakuiergefäß und Pumpe ein Kühlgefäß, damit die Quecksilberdämpfe ferngehalten werden. Ein Pumpsatz ist schematisch in Fig. 80 angegeben. Es ist zweckmäßig, den Pumpprozeß mit einem Vakuummanometer zu verfolgen, um eventuelle Fehlerquellen (übermäßiges Gasen eines Metalls oder Isolierteils oder Undichtigkeiten) sofort zu erkennen.

Bevor man an die eigentliche Entgasung der Elektroden geht, ist für eine möglichst weitgehende Gasleere im Entladungsgefäß zu sorgen.

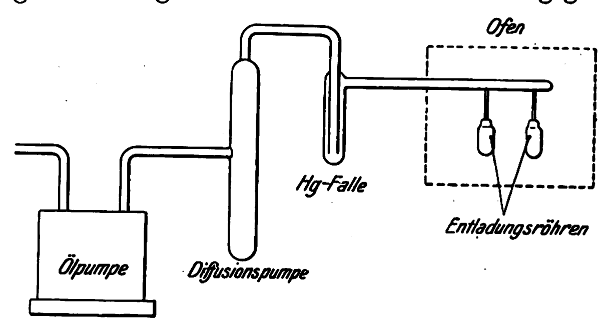


Fig. 80. Schematische Darstellung einer Pumpanordnung.

Das Glasgefäß wird bis nahe an den Erweichungspunkt erhitzt, um die Wasserhaut der Glasoberfläche zu beseitigen (bei normalem Thüringer Glas 350° C bis 420° C). Sehr große Vorteile bietet die Verwendung sogenannter Hartgläser, deren Erweichungspunkt bekanntlich wesentlich höher liegt (500° C bis 700° C) als der der normalen Gläser (Osram-Weißwasser-Wolframglas „V 362"; Corning-Glass-Works-Amerika: Hartglas „G 81", und Pyrexglas; Sendlinger Opt. Glaswerke: Molybdänglas; Schott u. Gen. Jena: Wolframglas, Glas 2877 III und Supremaxglas). Die Durchführungen können bei solchen Gläsern aus Molybdän oder Wolfram bestehen. Man hat dann zugleich den Vorteil einer einfachen Montage, da auf den Durchführungsdrähten die Elektroden direkt befestigt werden können. Erst wenn der Gasdruck kleiner als 10^{-5} mm Hg ist, soll mit der Entgasung der Elektroden begonnen werden, und zwar zunächst die Entgasung der Anode.

Die Entgasung der Anoden und Hilfselektroden erfolgt entweder durch Elektronenbombardement oder durch Wirbelfelderhitzung. Die Angaben zum Bau einer Anordnung zur Erzeugung starker Wirbelfelder sind auf Seite 339 angegeben. Es ist darauf zu achten, daß während des Entgasens der Druck nicht zu hoch ansteigt, da unter anderen Gasen

auch Wasserdampf und Sauerstoff frei werden, die unter Umständen eine Oxydation der Glühkathodenoberfläche bewirken können. Ebenso ist eine Verdampfung oder Zerstäubung des Anodenmaterials zu verhindern. Z. B. kann es geschehen, daß beim zu starken Ausglühen einer Nickelanode etwas Nickel sich auf die Glühkathode niederschlägt und dadurch seine Emissionsfähigkeit verändert. Besonders schädlich ist dies bei Oxydkathoden. Das Elektronenbombardement erzeugt man am besten durch einen Hilfsfaden, da die freiwerdenden Gase durch die angelegte Spannung ionisiert und gegen den Glühfaden geschleudert werden. In vielen Fällen kann man jedoch die Emission der zu untersuchenden Kathode zum Bombardieren der Anode benutzen, bei Oxydkathoden sollte man immer davon absehen. Die Entgasung der Anode nimmt meistens mehrere Stunden in Anspruch. Eine schnellere Entgasung erhält man, wenn man die Anode „atmen“ läßt, d. h. immer kurzzeitig auf Rotglut bringt und wieder abkühlen läßt. Sobald Glimmlicht eintritt, muß die Erhitzung abgebrochen werden. Ist die Gasabgabe schwächer geworden, so erhitzt man langsam die Kathode. Die Größe des Emissionsstromes und sein Verhalten beim Erwärmen der Anode ist ein sicheres Anzeichen für den Grad der Entgasung. Während im ersten Stadium des Pumpens durch die Wirkung der freiwerdenden Gase ein Abfall der Emission eintritt, sobald sich die Anode erwärmt, steigt später, sobald die Anode keine Gase mehr abgibt, die Emission infolge der Rückheizung an.

Glühkathoden der ersten Gruppe erhitzt man bis nahe an den Schmelzpunkt, um sie möglichst vollständig zu entgasen. Dies geht um so schneller, je öfter man die Kathode ein- und ausschaltet. Eine dauernde Erhitzung führt nicht so schnell zum Ziel. Man kann diese Kathoden, sofern die Emission ausreicht, immer als Stromquelle für das Entgasungsbombardement benutzen.

Die Glühkathoden der zweiten Gruppe sind wesentlich empfindlicher, sodaß man die Entgasung der Anode mittels Hochfrequenz vornimmt und zur weiteren Verbesserung des Vakuums „Getter“ anwendet. Wird die hochemittierende Schicht erst nachträglich aufgebracht (wie z. B. bei der Caesiumkathode), so geschieht die Entgasung wie bei den Glühkathoden der ersten Gruppe. Erst nach dem Entgasen läßt man die Dämpfe der hochemittierenden Substanz in den Entladungsraum eintreten.

Am schwierigsten ist die Entgasung der Oxydkathoden, da die Oxyde relativ hohe Dampfdrucke haben und leicht abdampfen. Bei zu dicken Oxydschichten treten häufig Bogenentladungen auf, besonders zu Beginn des Pumpprozesses. Es ist deshalb notwendig, vor

dem Anlegen einer Spannung zwischen Anode und Kathode, letztere längere Zeit zu erhitzen. Durch alleiniges Erhitzen einer Oxydkathode erreicht man niemals eine vollständige Entgasung, während der Entladung werden immer wieder geringe Gasmengen frei. Man benutzt auch hier die gasbindenden Substanzen zur Entfernung der letzten Gasreste.

Nachdem sämtliche Elektroden gut entgast sind, wird das Entladungsgefäß von der Pumpe abgeschmolzen und die Kathode formiert (vgl. z. B. Teil I, Kap. 9, § 1b). Dieser Formierungsprozeß ist nun nicht allein eine Angelegenheit der Kathode, sondern ebenso der übrigen

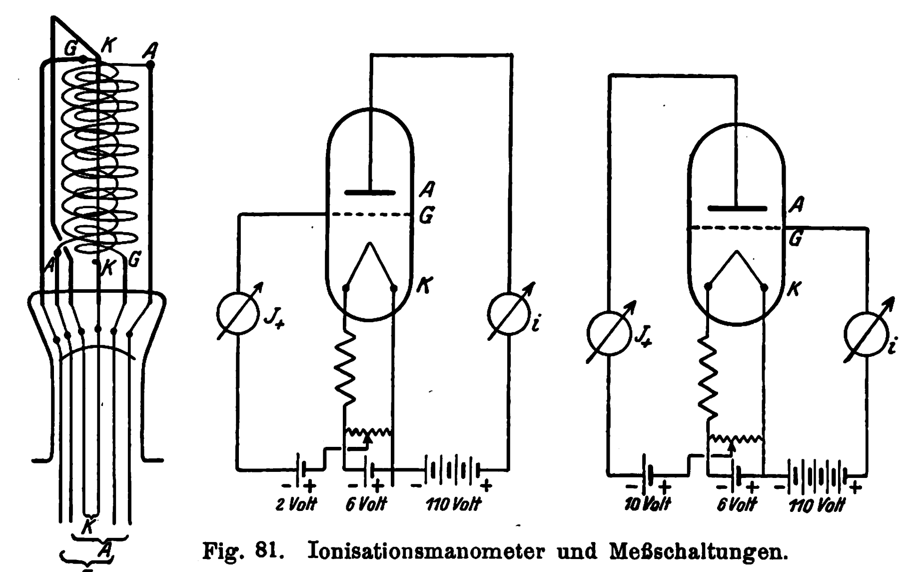


Fig. 81. Ionisationsmanometer und Meßschaltungen.

Elektroden, da während der Formierung gleichzeitig eine Vakuumverbesserung eintritt und ein Gleichgewichtszustand sich innerhalb der Röhre zwischen allen Teilen einstellt. Es ist daher notwendig, alle Teile eines Entladungsgefäßes vorher auf höhere Temperaturen zu erwärmen als die späteren Betriebstemperaturen betragen.

Die Messung des erreichten Vakuums geschieht am besten durch Messung des Ionenstromes im Entladungsraum[1]). Man bringt zu diesem Zweck eine Hilfselektrode zwischen Anode und Kathode und gibt dieser etwa drei Volt negative Spannung gegen das negative Glühkathodenende. Die Anodenspannung soll etwa + 100 Volt be-

[1]) O. E. Buckley, Proc. Nat. Acad. Sciences 2, 683. 1916; W. Kaufmann und F. Serovy, ZS. f. Phys. 5, 319. 1921; S. Dushman und C. Found, Phys. Rev. 17, 7. 1921; H. Simon, ZS. f. techn. Phys. 5, 221. 1924.



tragen. Eine absolute Druckmessung ist nicht möglich, da man die Zusammensetzung der Restgase nicht kennt. Für qualitative Messungen ist die Methode jedoch sehr brauchbar. Um die zu untersuchende Glühkathode nicht übermäßig vorzubelasten, wird es oft zweckmäßig sein, im Entladungsrohr ein besonderes Ionisationsmanometer anzubringen. Man benutzt dazu am besten drei Wolframfäden, von denen zwei den ersten als Wendeln umgeben, wie Fig. 81 zeigt. Jeder Faden hat zwei Zuführungen, damit er leicht entgast werden kann. Die Ionisationsmanometer eicht man sich empirisch und bestimmt damit die Konstante C des Manometers. Es ist dann der Druck „p" im Entladungsgefäß:

$$p = \frac{J^+}{i} \cdot C,$$

wobei J^+ den positiven Ionenstrom, i den Elektronenstrom bedeuten. Um die Gasleere möglichst vollkommen zu machen, bringt man das Entladungsgefäß in flüssige Luft.

§ 2. Elektrische und chemische Gasbindung (Getter)[1].

Schmilzt man ein Entladungsgefäß von der Pumpe ab, nachdem alle Teile gut entgast sind, so kann man durch Hindurchschicken einer Entladung zwischen Glühkathode und Anode das Vakuum verbessern, sodaß man bis zu Drucken kleiner als 10^{-8} mm Hg kommen kann[2]. Je höher die angelegte Spannung ist, um so schneller geht die Gasadsorption vor sich, zumal bei höheren Spannungen der Vorgang durch die Zerstäubung der Elektroden befördert wird, die einen sehr aktiven Belag auf den Wandungen des Entladungsgefäßes bildet. Durch den Zusammenstoß mit den Elektronen werden die Gasteilchen ionisiert und erhalten schon bei wenigen Volt Geschwindigkeiten von 10000 m pro Sekunde, die sie befähigen (etwa gleich den positiv geladenen Heliumkernen beim radioaktiven Zerfall), in das Glas oder Metallteile einzudringen, wo sie dann festgehalten werden und zwar, wie schon oben gesagt, besonders dann, wenn durch Zerstäuben oder Verdampfen

---

[1]) Z. B. F. Soddy, Glasgow; D.R.P. 179526, 21f, 1906; D.R.P. 204749, 21 h, 1906; Thomson-Housten: Franz. Patent 624574; Belg. Patent 338051, 1926; Brit. Patent 262069, 1927; Westinghouse: Schweiz. Patent 114990; E. Pietsch, Erg. exakt. Naturw. 5, 1926; S. Brodetsky und B. Hodgeon, Phil. Mag. 31, 478. 1916; 32, 239. 1916; H. Rowe, Phil. Mag. 1, 109 und 1042. 1926; L. Vegard, Ann. d. Phys. 50, 769. 1916; N. R. Campbell, Phil. Mag. 2, 369. 1926.

[2]) Zuerst von P. Plücker 1858 beobachtet.

ein dünner Metallbelag sich darüber legt. Es zeigt sich allerdings, daß nicht alle Gase durch die Entladung dauernd gebunden werden können. Es geschieht oft, daß die auf diesem Wege gebundenen Gase einige Zeit nach dem Aufhören der Entladung zum Teil wieder frei werden. Diese Beobachtung macht man besonders in Senderöhren, die hochbelastet sind und mit hohen Anodenspannungen arbeiten. Geringe Gasmengen verschwinden kurze Zeit nach Inbetriebnahme, sodaß praktisch kein Gas mehr nachzuweisen ist. Bei jedem Neueinschalten nach einer Ruhepause zeigen sich jedoch immer wieder dieselben Vakuumverschlechterungen.

Aus diesem Grunde nimmt man, besonders bei empfindlichen Glühkathoden, außerdem die chemische Gasbindung zu Hilfe. Es hat sich gezeigt, daß besonders Wasserdampf einen sehr schädlichen Einfluß auf jede Glühkathode hat und sich besonders schwer aus dem Entladungsgefäß entfernen läßt. Für genaue Untersuchungen wird man daher immer das Entladungsgefäß vollständig in flüssige Luft eintauchen. Die hauptsächlichste Wasserdampfquelle ist die Glaswand, die man durch Erhitzen soweit wie nur irgend möglich vom Wasserdampf befreien muß, was jedoch niemals vollständig gelingt. Verdampft man jedoch einen Getter, z. B. Magnesium, so überzieht man die Glaswand mit einer sicheren Schutzschicht, die den Austritt des H_2O vollständig verhindert. Für viele Zwecke kann dann die Kühlung mittels flüssiger Luft wegfallen. Gleichzeitig haben die Getter die Wirkung, auch andere Gase zu binden, so daß man den Restdruck in der Röhre auch bei Zimmertemperatur unter 10^{-8} mm halten kann. Aktiver als Magnesium sind Calcium, Strontium und Barium. Man kann jedoch mit jedem zerstäubten oder verdampften Metall eine Getterwirkung erzielen.

Eine Schwierigkeit bietet die Anbringung der Gettermetalle in der Entladungsröhre, denn man muß unbedingt verhindern, daß sie sich auf der Glühkathode niederschlagen. Aus diesem Grunde wird man besondere Schirme anbringen und die Verdampfung der Getter nur im besten Hochvakuum vornehmen. Dies erfordert eine gründliche Vorentgasung des Gettermetalls, da in ihm meistens große Gasmengen okkludiert sind. Verdampft der Getter bei schlechtem Vakuum, so wird die Wirkung der Schirme hinfällig, da die Metallatome dann nicht mehr geradlinig vom heißen Metall nach der Glaswand fliegen.

Bei den Kathoden der ersten Gruppe wird man deshalb als Getter dasselbe Metall wählen, aus dem die zu untersuchende Glühkathode besteht. Man verdampft also einen Hilfsfaden, der im Entladungsgefäß angebracht ist.



Zur Verdampfung von solchen Gettermetallen, die sich nicht als Draht herstellen lassen, wendet man eine Wolframwendel an, in der sich der Getter befindet, wenn notwendig so angeordnet, daß eine direkte Berührung zwischen beiden nicht stattfinden kann. Durch elektrischen Strom wird die Wendel erhitzt, bis die Verdampfung des Getters eintritt. Die Wirbelfelderhitzung ist nicht so sehr anzuraten, da fast immer andere Elektroden dabei mit erwärmt werden; wenigstens muß dann dafür gesorgt sein, daß der Getter von den anderen Elektroden möglichst weit entfernt angebracht ist.

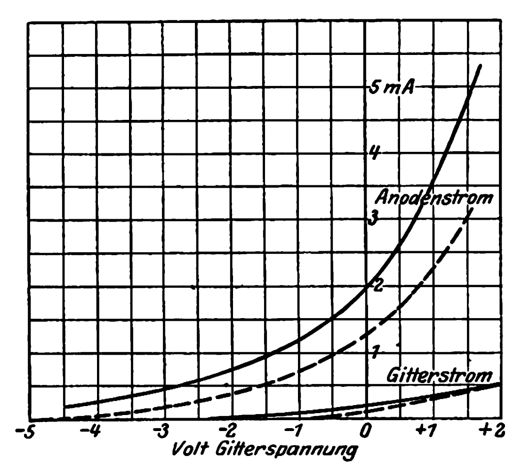


Fig. 82. Durch Voltaspannungen bedingte Verschiebung der Gitterstrom- und Anodenstromcharakteristiken von Dreielektrodenröhren.

Da es, wie oben gesagt, besonders auf die Bindung von H_2O ankommt, so ist die Verdampfung des Gettters in einem besonderen Raum, der nur durch eine kleine Öffnung mit dem Entadungsraum verbunden ist, nicht so wirksam, als wenn die Glaswand des Entladungsrohres selbst mit einem Metallspiegel überzogen ist.

Die Nachteile der Getter beruhen darin, daß sie sich auf den Elektroden niederschlagen und zu recht schwer eliminierbaren Störungen Anlaß geben. Zwischen den einzelnen Elektroden treten Voltaspannungen[1]) auf, die man nicht mehr beherrscht. In Fig. 82 sind die Anodenstrom- und Gitterstromcharakteristiken zweier Thoriumröhren wiedergegeben, die die gleichen Elektrodenmetalle, die gleichen Abmessungen und dieselben Getter besitzen. Der Einsatz des Gitterstromes kann als ein qualitatives Kriterium für auftretende Voltaspannungen benutzt werden. Man sieht auch, daß ein großer Unterschied zwischen den beiden Röhren bestehen muß: Die Anodenstromcharakteristiken sind stark verschoben, obwohl beide Röhren den gleichen Durchgriff besaßen. Bei genau bekannten Röhrendimensionen können natürlich auch die Verschiebungen der Anodenstromcharakteristiken zur Bestimmung der Voltaspannungen dienen. Die Unterschiede sind bei Oxydkathoden noch stärker, weil dann das verdampfte Oxyd als

[1]) H. Rothe, ZS. f. Phys. 38, 410. 1926; H. Simon, ZS. f. techn. Phys. 8, 434. 1927.

weitere Fehlerquelle hinzukommt. Besonders störend sind auch die von der Anode oder von Sonden und den Haltedrähten herrührenden Sekundärelektronen. Fig. 83 stellt den Verlauf der Gitterströme einer Thoriumsenderöhre dar. Die Kurven A und B zeigen sehr große Sekundäremission, die durch einen Mg-Belag bedingt ist. Durch Erhitzen des

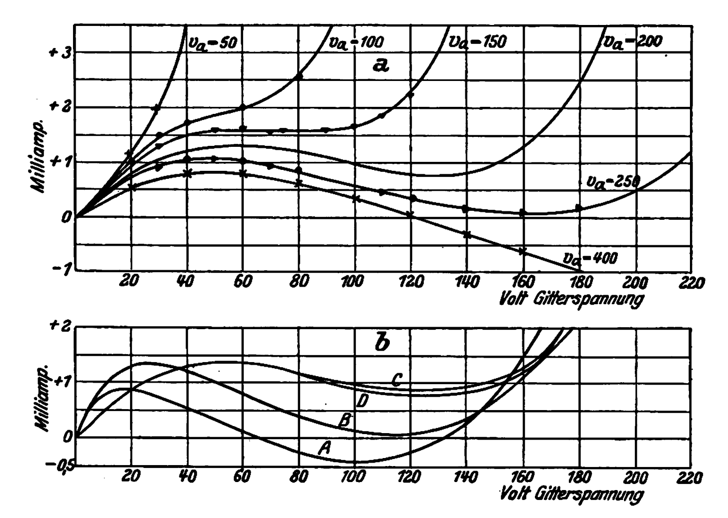


Fig. 83. Gitterstromverlauf einer Thoriumsenderöhre bei Auftreten von am Gitter ausgelösten Sekundärelektronen.

Gitters wurde das Mg von diesem wieder abgedampft, wobei die Sekundäremission immer kleiner wird und der Gitterstrom schließlich Verlauf C und D annimmt. Die darüber dargestellten Kurven geben die Sekundäremission in Abhängigkeit von der Anodenspannung an.

§ 3. Temperaturmessung.

Die einzelnen Methoden zur Bestimmung der Temperatur einer Glühkathode sind im I. Teil dieses Handbuches Seite 93 bis 129 eingehend von L. Holborn beschrieben. Es sei noch auf folgendes hingewiesen:

Bei der optischen Temperaturmessung müssen einige Fehlerquellen berücksichtigt werden. Die meist gekrümmte Glaswand der Entladungsröhre zeigt oft reflektierte Bilder, deren Strahlung vom Pyrometer mitgemessen wird. Die Glaswand adsorbiert und reflektiert einen Teil des Lichtes; besonders ist darauf zu achten, daß auch die geringsten Niederschläge von verdampftem Metall auf der Glaswand vermieden

werden. Man hilft sich durch besondere Ausbildung der Entladungsröhren wie Fig. 84 zeigt, indem man einen Tubus anschmilzt, der am Ende ein möglichst dünnwandiges Fenster (F) hat, bzw. eine planparallele Platte trägt. Bei Verdampfung von Gettern ist ein Beschlagen der Glaswand meist unvermeidbar. Dann bedeckt man die Tubusöffnung mit einem Glimmerblättchen (B), das leicht durch Drehen des Entladungsgefäßes an eine andere Stelle gebracht werden kann. Ebenso geben dünne Niederschläge auf der Kathode (z. B. Kohlenstoff auf Wolfram) falsche Werte für die Temperatur, sofern man nicht die Änderung des Strahlungsvermögens berücksichtigt. Die Umrechnung der schwarzen Temperatur in die wahre Temperatur für verschiedene Absorptionsvermögen ist aus den Kurven Fig. 85 zu ersehen, in welcher gleichzeitig die Absorptionsvermögen verschiedener Substanzen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 648 \mu\mu$ angegeben sind.

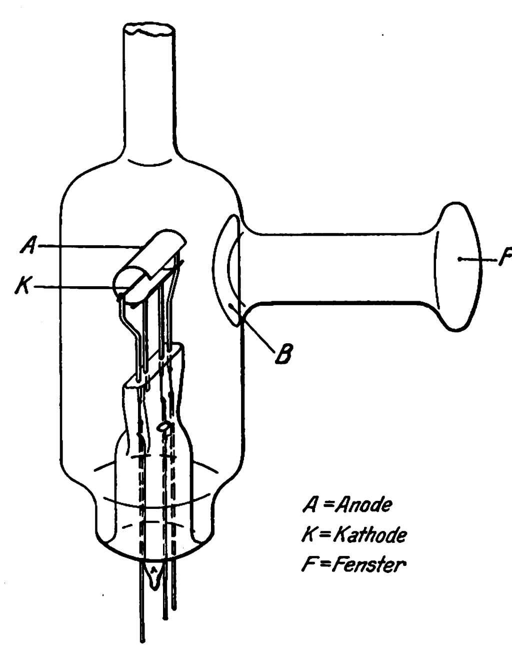


Fig. 84. Anordnung zur Opt. Temperaturbestimmung.

Bei dünnen Drähten wird man die Temperaturmessung am besten mittels einer geeichten Bandlampe (Wolframband) vornehmen oder mit einem der neuerdings im Handel erschienenen Mikropyrometer.

Sehr schwierig ist die Bestimmung der Temperatur von Oxydfäden, da deren Absorptionsvermögen auch bei gleichen Kathodensubstanzen sehr stark schwankt (0,3 bis 0,65). Es ist deshalb eine Bestimmung des Absorptionsvermögens unbedingt notwendig. Sehr unzuverlässig ist die Bestimmung aus dem Verhältnis des Heißwiderstandes zum Kaltwiderstand, besonders bei Kathoden mit dicken Oxydschichten, da die Bestimmung der Dicke der Schicht und damit der Oberfläche der Kathode äußerst schwierig ist. Sobald man die Oxydkathode an Luft bringt, „blüht“ sie auf, d. h. es bilden sich sofort Hydroxyde und Carbonate, die die genaue Bestimmung der Schichtdicken beinahe unmöglich machen.

Eine weitere Fehlerquelle ist die ungleiche Temperatur an den verschiedenen Stellen der Kathode, hervorgerufen durch die Wärmeableitung an den Haltedrähten, die Abkühlung infolge der Austrittsarbeit der Elektronen und die Heizwirkung bzw. Abkühlung des Emissionsstromes, wenn er sich zum Heizstrom addiert bzw. subtrahiert. Hierzu

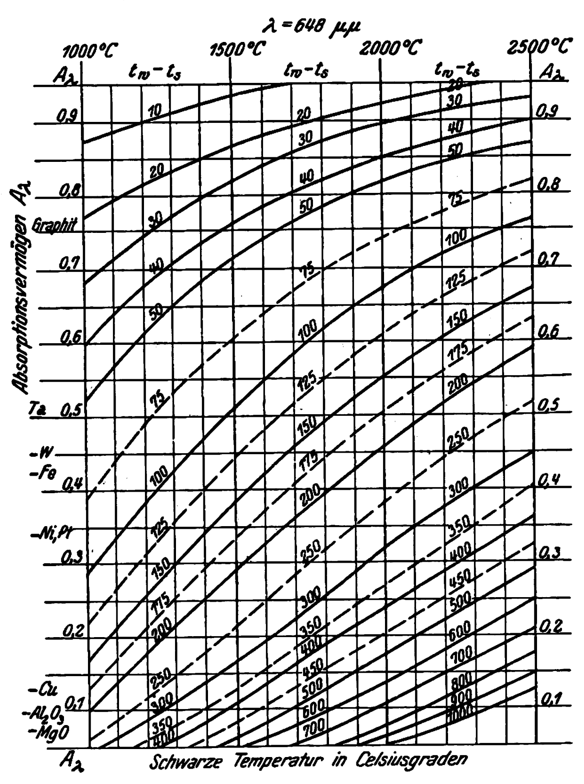


Fig. 85. Korrektionstabelle zur Berechnung der wahren Temperatur.

kommen bei den Kathoden, deren Arbeitstemperatur niedrig ist, (< 1300° K), der Einfluß der Anodentemperatur und bei den Oxydkathoden außerdem noch Aufheizeffekte. Einige der Fehlerquellen kann man vermeiden, wenn man den Emissionsstrom klein im Verhältnis zum Heizstrom wählt (etwa 1 %) und die Anode durch Kühlung auf einer bestimmten Temperatur hält.

§ 4. Temperaturverteilung längs der Kathode.

Die Temperaturverteilung längs einer drahtförmigen Glühkathode ist oft untersucht worden, und zwar besonders an Wolframkathoden[1]),

[1]) A. G. Worthing, Phys. Rev. 4, 524. 1914; 5, 445. 1915; Journ. Frankl. Inst. 194, 597. 1922; J. Langmuir, Phys. Rev. 7, 151. 1916; Gen. El. Rev. 19,

die auch in diesem Fall die saubersten Verhältnisse bieten. Jedoch sind die folgenden Betrachtungen auch auf jede andere Kathode anwendbar, wenn man dafür sorgt, daß die Emission immer klein gegen den Heizstrom bleibt.

Mittel, die Endabkühlung auszuschalten, sind:

1. Verwendung sehr langer dünner Fäden ($l \gg d$),
2. Vergleich von Fäden gleichen Durchmessers jedoch verschiedener Länge (DUSHMAN),
3. Schutzringschaltungen mit besonderen Zuführungen zur Messung der Glühfadenspannung,
4. Bestimmung des Temperaturverlaufes mittels Pyrometer oder aus der verschiedenen Schwärzung (H. v. HELMS) der photographischen Aufnahme der Glühkathode.

Zur Berechnung des Endeinflusses der Zuleitungen führt LANGMUIR einen Korrektionsfaktor f_1 für die Fadenspannung V_h ein, der angibt, um wieviel infolge der Wärmeableitung durch die Haltedrähte die gemessene Fadenspannung V_h kleiner ist, als die Fadenspannung V_{hm}, die sich einstellt, wenn sich der ganze Faden auf der maximalen Temperatur T_m der mittlerenZone befindet: $V_{hm} = V_h \cdot f_1$. Es ist dabei ein gerader von zwei Stützen gehaltener Glühfaden vorausgesetzt. Bezeichnet $\varDelta V_h$ die Endkorrektion für jede Fadenseite, so wird

$$f_1 = \frac{V_h + 2\varDelta V_h}{V_h}.$$

Ebenso wird ein zweiter Korrektionsfaktor f_2 für die gemessene Emission J_S eingeführt, sodaß:

$$J_{Sm} = f_2 \cdot J_S,$$

wobei J_{Sm} denjenigen Sättigungsstrom bedeutet, der erhalten wird, wenn sich der ganze Faden auf der Temperatur T_m befindet. f_2 läßt sich darstellen durch:

$$f_2 = \frac{V_h + 2\varDelta V_h}{V_h + 2\varDelta V_h - 2\varDelta V_H},$$

---

210. 1916; Trans. Faraday Soc. **17**, 634. 1921; G. STEAD, Journ. Inst. El. Eng. **58**, 107. 1920; **59**, 427. 1921; The Electrician 756. 1921. H. v. HELMS, Dissertation Göttingen 1922; S. DUSHMAN und J. E. EWALD, Gen. El. Rev. **26**, 154. 1923; H. G. MÖLLER und F. DETELS, Jahrb. drahtl. Tel. **27**, 1926, Heft 3. F. DETELS, Jahrb. drahtl. Tel. **30**, 10 und 52. 1927; J. LANGMUIR und H. A. JONES, Gen. El. Rev. **30**, 356 und 408. 1927; V. BUSH und K. E. GOULD, Phys. Rev. **29**, 337. 1927; G. RIBAUD und S. NIKITINE, Ann. de Phys. **7**, 5. 1927.

wobei ΔV_H von der Temperatur und dem Exponenten abhängt, mit welchem die Emission mit der Temperatur ansteigt.

Ist das Verhältnis des Glühfadendurchmessers zum Stützdrahtdurchmesser etwa 1 : 6 und ist T_m größer als 1200° K, so stellt sich die Temperatur T_0 der Haltedrähte auf etwa 0,25 T_m ein und es gilt:

$$\Delta V_h = 0{,}9897 \cdot 10^{-5} \cdot T_m^{1,30}$$

und

$$\Delta V_H = 10^{-5} \cdot T_m^{1,30} \, (2{,}113 \log_{10} n_J + 0{,}709).$$

V_H ist also von T_m und von dem Exponenten „n_J" abhängig, der die Änderung der Emission bei einer bestimmten Temperaturänderung in Abhängigkeit von der Temperatur angibt, also:

$$n_J = \frac{d\,J}{J} : \frac{d\,T}{T} = \frac{d \ln J}{d \ln T} = 2 + \frac{b_0}{T}.$$

Für Wolfram ist in Fig. 86 „n_J" in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur angegeben.

Ist die Glühdrahttemperatur kleiner als 1200° K und das Verhältnis vom Durchmesser des Glühdrahtes zum Haltedrahtdurchmesser wie 1 : 6, so bleibt der letztere immer annähernd auf Zimmertemperatur und es gelten dann für die Korrektionsglieder die Gleichungen:

$$\Delta V_h = 1{,}394 \cdot 10^{-5}\, T^{1,30} - 4{,}894 \cdot 10^{-3}\, T^{0,30}$$

und

$$\Delta V_H = 10^{-5} \cdot T^{1,30} \, (2{,}113 \log_{10} n_J + 1{,}153) - 5{,}27 \cdot 10^{-3}\, T^{0,30}$$

Diese Betrachtungen sind sinngemäß auch auf jedes andere Kathodenmaterial anwendbar. „n_J" ist eine Funktion der Austrittsarbeit und muß auf experimentellem Wege bestimmt werden. Man wird also zunächst eine rohe Bestimmung der Austrittsarbeit vornehmen, den gefundenen Wert in den Korrektionsformeln benutzen und aus der korrigierten spezifischen Emission den wirklichen Wert der Austrittsarbeit bestimmen.

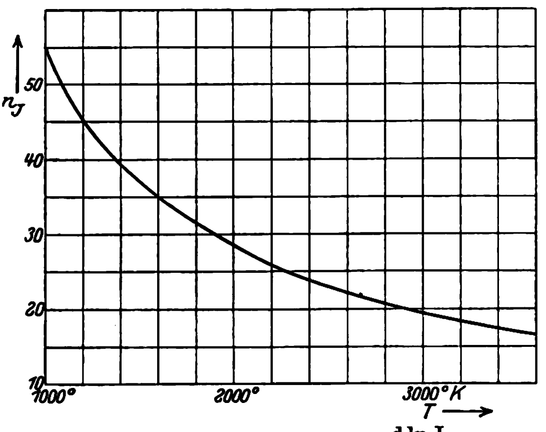


Fig. 86. Abhängigkeit von $n_J = \frac{d \ln J}{d \ln T}$ von der Temperatur für Wolframfäden.

DUSHMAN hat unter Voraussetzung der Gleichung

$$J_S = A \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{b_0}{T}}$$

für verschiedene b_0-Werte die Größen ΔV_H berechnet, die in Fig. 87 für Temperaturen von 1000° K bis 2800° K dargestellt sind.

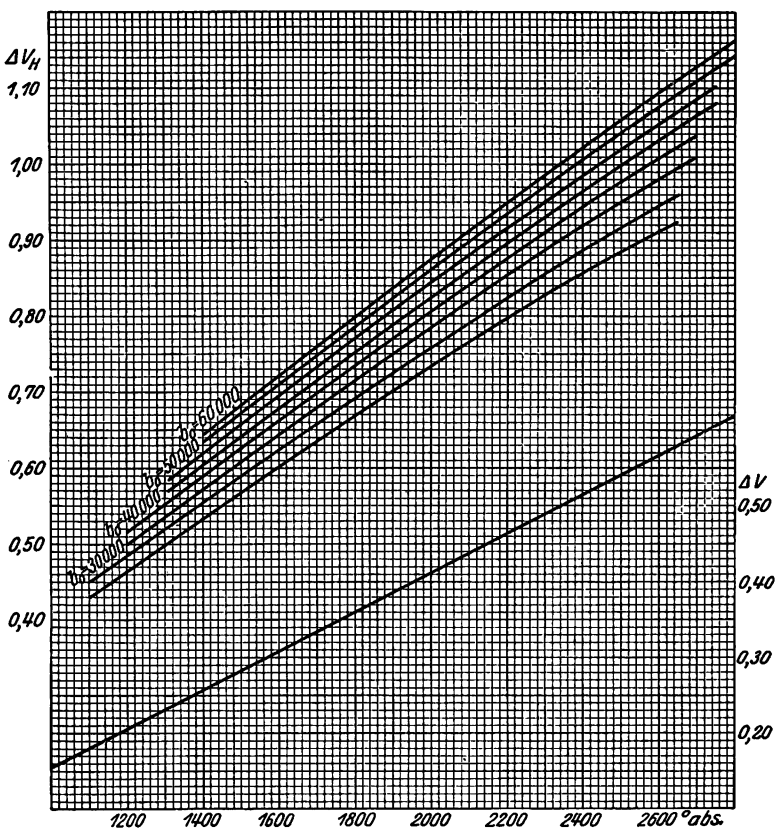


Fig. 87. Korrektionswerte zur Bestimmung der Endkorrektion von Drähten (nach DUSHMAN).

WORTHING geht zur Bestimmung der Endkorrektion einen etwas anderen Weg. Nach ihm ist die Temperaturverteilung zwischen dem Endpunkt des Glühfadens an einem Haltedraht und einem Punkt, an welchem sich die Abkühlung infolge Wärmeableitung nicht mehr bemerkbar macht, gegeben durch:

$$T = T_m \left(1 - e^{-p(x - x_0)}\right).$$

T_m ist die maximale Temperatur, auf der der mittlere Teil des Glühfadens sich befindet, und T die Temperatur eines Punktes im Abstande x

von dem Glühfadenträger. P und x_0 sind Konstanten. x_0 kann bei dünneren Haltedrähten gleich 0,25 gesetzt werden, sofern die Temperatur des Glühfadens höher als 1200° ist. Bei niedrigeren Temperaturen und bei sehr dicken Haltedrähten setzt man x_0 besser gleich 0,20.

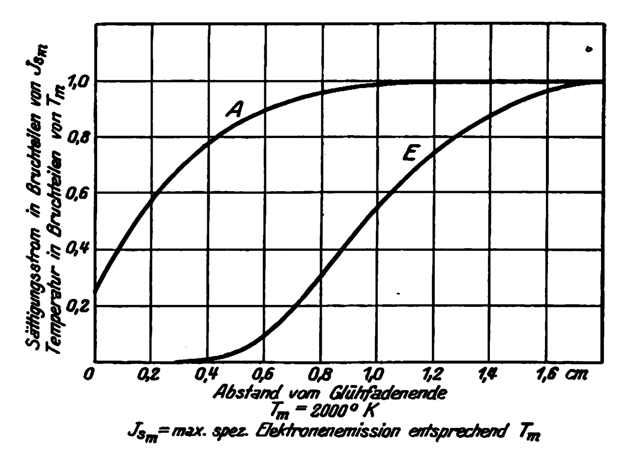


Fig. 88. Temperatur- und Emissionsverteilung an einem Glühkathodenende (nach WORTHING).

Der Temperaturabfall an den Enden eines Glühfadens bedingt einen noch stärkeren Emissionsabfall, wie aus Fig. 88 zu ersehen ist. Um

Tabelle 27.

Endkorrektionen für Wolframdrähte nach A. G. WORTHING.

Temperatur Grad abs.	Korrektionsglied P für einen Drahtradius von r (cm)						
	r = 0,001	r = 0,002	r = 0,005	r = 0,010	r = 0,015	r = 0,020	r = 0,030
1000	2,50	1,76	1,12	0,79	0,645	0,56	0,46
1200	3,65	2,60	1,64	1,160	0,945	0,820	0,670
1400	4,95	3,50	2,21	1,560	1,275	1,105	0,900
1600	6,20	4,38	2,77	1,965	1,605	1,390	1,135
1800	7,55	5,32	3,36	2,38	1,940	1,680	1,375
2000	9,00	6,35	4,02	2,84	2,32	2,01	1,640
2200	11,35	7,35	4,64	3,28	2,68	2,32	1,895
2400	11,85	8,40	5,30	3,75	3,06	2,65	2,16
2600	13,35	9,45	5,96	4,22	3,45	2,98	2,44
2800	14,85	10,50	6,65	4,70	3,84	3,32	2,71
3000	16,40	11,60	7,35	5,19	4,23	3,67	3,00

nun die wirkliche spezifische Emission (J_S/cm^2) zu erhalten, muß die Drahtlänge um ein Stück Δx_e für jeden Haltedraht reduziert werden, also, bei einem geraden an zwei Enden gehaltenen Draht um $2 \cdot \Delta x_e$.

Worthing berechnet für verschiedene Drahtdurchmesser und Temperaturen einen Korrektionsfaktor P, dessen Werte in Tabelle 27 wiedergegeben sind. Man findet Δx_e aus der Gleichung:

$$\Delta x_e = 3{,}85 \cdot \frac{1}{P}.$$

Zu der Endkorrektion infolge Wärmeleitung sind noch Korrektionen des Sättigungsstromes vorzunehmen, die infolge des Thomsoneffektes und infolge des Schottkyeffektes[1]) hervorgerufen werden, jedoch im Teil I schon erschöpfend behandelt worden sind. Für verschiedenen Draht- und Anodendurchmesser hat Dushman die notwendigen Korrektionen für den Schottkyeffekt berechnet, vgl. Tabelle 28. Dushman schreibt unter Berücksichtigung des Schottkyeffektes die Emissionsgleichung:

$$J_v = 60{,}2\, T^2 e^{-\frac{b_0 - 4{,}39 \sqrt{k \cdot V}}{T}}.$$

Hierbei bedeutet k eine von den Abmessungen der Entladungsröhre abhängige Konstante. Für zylindrische Anordnung gilt:

$$k = \frac{1}{2{,}303\, r \log \frac{R}{r}}, \qquad \begin{array}{l} r = \text{Radius des Glühdrahtes,} \\ R = \text{Radius der Anode.} \end{array}$$

Welche Werte diese Korrektion des „b"-Gliedes annehmen kann ist von Dushman und Ewald für einige Glühdraht- und Anodendurchmesser berechnet worden und in Tabelle 28 wiedergegeben.

Tabelle 28.

Korrektionswerte für den „Schottkyeffekt" für $V_A = 100$ Volt und Faden in der Achse des Anodenzylinders.

(S. Dushman u. J. W Ewald, Gen. El. Rev. 26, 154. 1923.)

Fadendurchmesser cm	Anodendurchmesser cm	$4{,}39 \sqrt{100\, k}$
0,001	1,00	747
0,005	0,50	409
0,005	1,00	381
0,01	1,00	289
0,1	1,00	129

Im vorangehenden ist die Wirkung des Emissionsstromes, der ja den Heizfaden mit durchfließt, nicht berücksichtigt worden. Die oben

[1]) Teil I, Kap. 11, § 2.

angegebenen Korrektionen sind deshalb nur dann richtig, wenn der Emissionsstrom sehr klein gegen den Heizstrom ist. Bei hohen Emissionsströmen gibt es keine Zone gleicher Temperatur, der Temperaturverlauf ist wesentlich komplizierter. G. STEAD hat für verschiedene Emissionen den Temperaturverlauf einer Wolframkathode experimentell bestimmt. Seine Ergebnisse sind in Fig. 89 dargestellt.

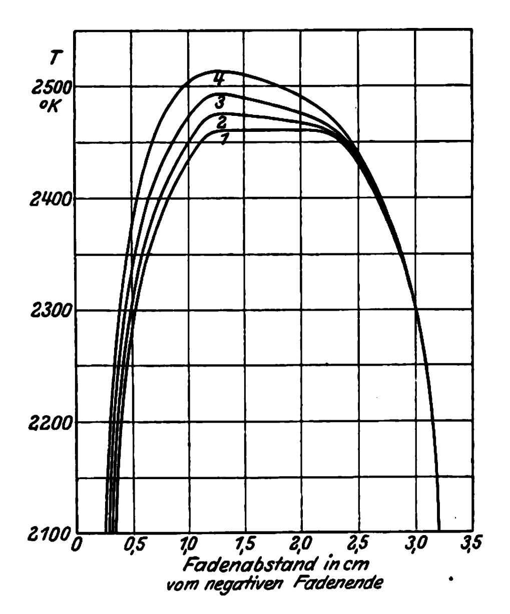


Fig. 89. Temperaturverlauf einer Wolframglühkathode bei verschieden großen Emissionsströmen.

Von HELMS[1]) benutzt zur Bestimmung der Temperaturverteilung einer an den beiden Enden gehaltenen Glühelektrode die photographische Methode. Die Genauigkeit dieser Methode hängt im wesentlichen davon ab, wie genau man die charakteristische Schwärzungskurve der benutzten photographischen Platten bestimmen kann. Am besten wird gleichzeitig mit der Aufnahme des glühenden Drahtes eine Intensitätsskala einer bekannten Lichtquelle aufgenommen. Die Ausmessung kann z. B. mit dem HARTMANNschen Mikrophotometer vorgenommen werden. Von HELMS erhielt einen ebenso komplizierten Temperaturverlauf, wenn die Glühkathode Elektronen emittierte, wie ihn STEAD in Fig. 89 oben dargestellt hat. Leider ist nur der mittlere Teil der Glühkathode untersucht worden und nur relativ kurze Drähte.

§ 5. Herstellung einer Glühkathodenröhre.

Man stellt sich zunächst den Glasfuß her, der die einzelnen Elektroden tragen soll. Ein 15 bis 20 mm weites Glasrohr von 50 bis 80 mm Länge wird am einen Ende etwas aufgeweitet und hutkrempenähnlich umgebogen zu einem sogenannten Teller. Das andere Ende wird so weit

---

[1]) H. v. HELMS, Dissertation Göttingen 1922; Telefunken-Ztg. **32/33**, 69, 1923.

flach zusammengedrückt, daß ein etwa 1 bis 2 mm breiter, 5 bis 8 mm tiefer Spalt entsteht. In diesen werden die Durchführungsdrähte eingeschoben, das Glas darauf auf Rotglut erhitzt und mittels einer heißen Zange zusammengequetscht. Das zähflüssige Glas soll sich dicht an die Platin- oder Platinmanteldrähte anlegen. Hierauf bringt man den Fuß in einen Ofen, der sich auf etwa 500° C befindet, und läßt ihn langsam auf Zimmertemperatur abkühlen. Hierdurch wird der Glasfuß spannungsfrei und springt bei neuem Erwärmen nicht. Bei den Durchführungen verwendet man Platin nur dort, wo sich die vakuumdichte Quetschung befindet. Es genügen 6 bis 10 mm lange Platindrähte, an deren einem Ende Kupferdrähte oder Kupferlitzen für die äußeren Zuführungen und an dem anderen Ende dickere Nickeldrähte angeschweißt sind. Letztere dienen zum Halten der Elektroden. Die Schweißung läßt sich sehr leicht in einer Wasserstofflamme vornehmen. Neben den Durchführungen schmilzt man noch einige Nickeldrähte ein, die lediglich als Stützdrähte dienen. Es ist darauf zu achten, daß die dickeren Kupfer- bzw. Nickeldrähte nur wenige Millimeter in das Glas eingequetscht sind.

Auf den so vorgerichteten Fuß werden die Elektroden aufmontiert, die Glühelektrode zuletzt. Die Metalle, die zu den Elektroden verwendet werden, sind sorgfältig zu reinigen. Hierauf schmilzt man den Fuß in die schon vorbereitete Glasglocke ein, indem man den Glockenhals mit dem Fußteller verschmilzt. Der Aufbau aller Elektroden auf einem Fuß erleichtert die Zentrierung und das Einschmelzen.

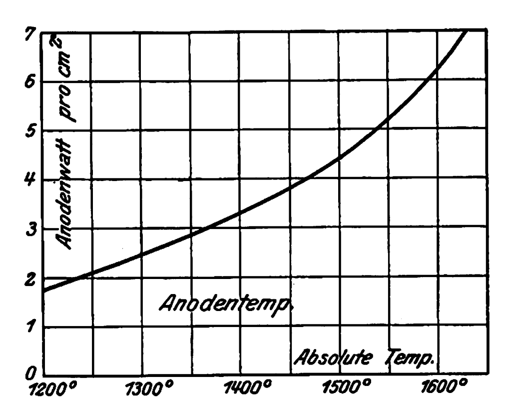


Fig. 90. **Abhängigkeit der Anodentemperatur von den Anodenverlusten**

Der Pumpprozeß ist im Vorangehenden schon zum Teil beschrieben. Man verwendet immer Diffusionspumpen. Die Entladungsröhre wird nach dem Ansetzen an die Pumpanordnung (s. S. 323) in einem Ofen so hoch wie möglich erwärmt, während die Pumpen arbeiten. Es ist manchmal von Vorteil dabei mit inerten Gasen zu spülen. Nach dem Erkalten des Ofens werden die Anode und die Hilfselektroden auf Gelbglut gebracht. Benutzt man hierzu das Elektronenbombardement, so kann als Maß für die Temperatur die auf der Anode verrichtete Leistung

dienen. In Fig. 90 ist die Temperatur der Anode in Abhängigkeit von den Anodenverlusten pro cm² dargestellt. Das Entgasen der Elektroden geht am schnellsten, wenn man die Heizspannung der Glühkathode oder die Anodenspannung in kurzen Zeiträumen ein- und ausschaltet. Eine andauernde Erhitzung gefährdet die Glühkathode durch Ionenbombardement und auch die Glaswände, besonders die Glasquetschungen.

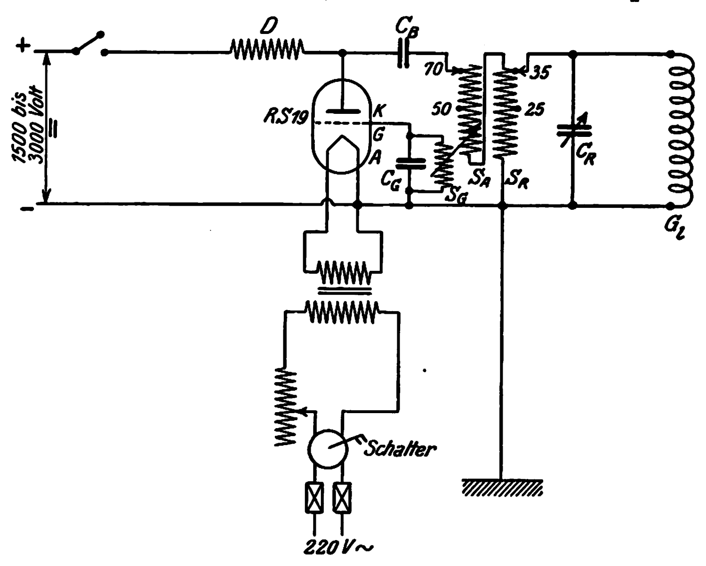


Fig. 91. Hochfrequenzglüheinrichtung.

In Fig. 91 ist das Schaltschema eines Schwingungserzeugers dargestellt, der zum Ausglühen der Metallteile mittels Wirbelströmen dienen kann. Die Drosselspule „D“ in der Gleichspannungszuleitung ist eine einlagige Spule von etwa 80 mm Durchmesser, 240 Windungen eines 0,3 mm dicken Kupferdrahtes, Abstand der Windungen etwa 0,5 mm. Der Sperrkondensator „C_B“ ein Schottkondensator von ca. 5000 cm ist äußerst wichtig, da er die gefährliche Gleichspannung von der Glühspule „Gl“ fernhält. Der Gitterkreiskondensator „C_G“ soll etwa 1000 cm Kapazität besitzen. Die Abmessungen der einzelnen Spulen sind folgende: „S_G“ Durchmesser 45 mm, ca. 50 Windungen; „S_A“ 80 mm Durchmesser, ca. 70 Windungen; „S_R“ 100 mm Durchmesser, 35 Windungen. Die Spule „S_G“ wird drehbar in „S_A“ angebracht. Für alle Spulen ist Kupferlitze zu verwenden. Als Kondensator C_R verwendet man am besten einen Luftkondensator von 5000 cm oder einen Dubilierkondensator von Telefunken gleicher Größe. Die Glühspule „Gl“ besteht aus sehr dickem Kupferdraht. Den Durchmesser wählt man ent-

sprechend dem Durchmesser der Entladungsröhre, bei 80 mm Durchmesser z. B., 15 Windungen in je 5 mm Abstand.

Der Evakuierungsprozeß wird mit einem Manometer verfolgt. Wenn bei rotglühenden Elektroden der Druck nicht über 10^{-5} mm Hg ansteigt, kann die Entladungsröhre abgeschmolzen werden. Es ist zweckmäßig, nach dem Ausglühen der Elektroden die Entladungsröhre nochmals im Ofen zu erhitzen und darauf nochmals kurz die Elektroden auszuglühen. Zum bequemeren Abziehen bringt man am Pumpstengel eine Verjüngung an.

DRITTER TEIL.

Technische Elektronenröhren und ihre Verwendung.

Von H. ROTHE.

Während in den beiden vorhergehenden Teilen über die an Glühkathoden auftretenden physikalischen Vorgänge bzw. über deren Herstellung berichtet wurde, soll in dem folgenden Teil III die technische Verwendung der Elektronenemission glühender Metalle behandelt werden, die in den letzten Jahren so außerordentliche Bedeutung erlangt hat. Um jedoch diesen Teil nicht zu umfangreich zu gestalten, mußten von vornherein alle Röhrenkonstruktionen und Anwendungen, die eine praktische Bedeutung bis jetzt noch nicht erlangen konnten, wie z. B. das Dynatron und die Schwingungserzeugung in der Dynatronschaltung, das Magnetron usw. von der Behandlung ausgeschlossen werden, trotzdem auch diese Schaltungen ein nicht geringes theoretisches Interesse beanspruchen können. Ebenso mußte auch eine bedeutende Beschränkung in dem Nachweis der Literatur vorgenommen werden, da die Veröffentlichungen auf diesem Gebiet im Laufe der letzten Jahre so zahlreich geworden sind, daß eine vollständige Aufzählung kaum möglich sein dürfte. Vor allem aber stammen die meisten Neuerungen in der technischen Verwendung der Elektronenemission aus der Industrie und sind zum größten Teil erst sehr verspätet und unvollständig, oftmals auch von anderer Seite oder nur in Patentschriften veröffentlicht worden, so daß einwandfreie Prioritätsfeststellungen in den wenigsten Fällen möglich sind. Es sollen daher in den folgenden Kapiteln in der Hauptsache vor allem die neueren Arbeiten zitiert werden und nur solche älteren Arbeiten, die prinzipielle Bedeutung besitzen.

Erstes Kapitel.

Glühemission und technische Elektronenröhren.

§ 1. Zwei- und Drei-Elektrodenröhren.

a) Raumladungscharakteristik und Steuerspannung. In Kapitel 10 des ersten Teiles ist gezeigt worden, daß bei größeren Stromdichten und geringeren Spannungen der zwischen einer Glühkathode und einer Anode übergehende Emissionsstrom — in den folgenden Abschnitten soll dieser mit I_e bezeichnet werden — dem Langmuir-Schottkyschen Raumladungsgesetz gehorcht. Für zylindrische Elektrodenanordnung (Glühdraht in einem Anodenzylinder) lautet dieses

unter Vernachlässigung der Elektronenanfangsgeschwindigkeit und des Spannungsabfalles längs des Heizdrahtes

$$I_e = 0{,}0146 \frac{l}{r} E^{\frac{3}{2}} \text{ m Amp.} \tag{138}$$

wobei die Anodenspannung E in Volt eingesetzt werden muß und l die Glühdrahtlänge, r den Radius des Anodenzylinders (in cm) bedeutet. In Fig. 92 ist dieser theoretische Verlauf der Raumladungskurve für verschiedene Kathodentemperaturen dargestellt. Jeder Kathodentemperatur entspricht eine gewisse Sättigungsspannung E_S, bei welcher die Raumladung überwunden ist und der Elektronenstrom den nur von der Tempe-

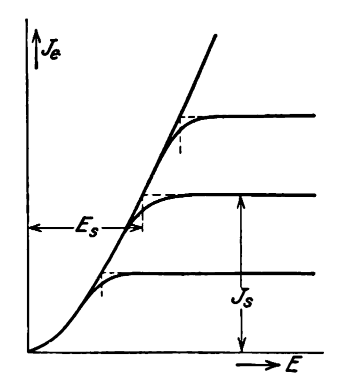


Fig. 92. Stromspannungs-Kennlinie einer Zweielektrodenröhre für verschiedene Kathodentemperaturen.

Fig. 93. Einfluß der Heizspannung auf die Raumladungskennlinien.

ratur abhängigen Sättigungswert I_S erreicht hat. Aus Gleichung (138) ist zu erkennen, daß die Kurve um so steiler verlaufen muß, je größer l und je kleiner r ist. Das liegt daran, daß mit l der gesamte Emissionsstrom zunimmt, und bei kleiner werdendem r die Raumladung schon durch geringere äußere Spannungen überwunden wird.

Die tatsächlich an Elektronenröhren gemessenen Raumladungskurven weichen allerdings beträchtlich von der nach (138) berechneten Kurve ab. Erstens wegen des Einflusses der Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen [siehe Teil I, Kap. 10, Gl. (119)], ferner wegen des Spannungsabfalles längs des Heizdrahtes und des Magnetfeldes des Heizstromes. Letzterer Einfluß war in seiner Wirkung bereits diskutiert worden und kann bei nicht extrem großen Heizströmen vernachlässigt werden. Der Spannungsabfall längs des Heizdrahtes schließlich kann berücksichtigt werden, indem, wie es Fig. 93 zeigt, die beobachtbaren Kennlinien durch Mittelwertsbildung aus den theoretischen Raumladungskurven [evtl. nach der genaueren Formel (119)] von einzelnen Teilstücken,

in die wir uns den Heizdraht zerlegt denken können, zusammengesetzt wird. Diese Kurve verläuft wesentlich flacher als die theoretische Kurve — die Sättigungsspannung E_S der wirklichen Charakteristik wird nahezu um die Heizspannung E_h größer als die theoretische Sättigungsspannung E'_S. Es darf daher bei Röhren, die mit geringen Anodenspannungen arbeiten, wie z. B. den Verstärkerröhren, die Heizspannung nicht zu groß sein; praktisch beträgt sie bei diesen ca. 2—4 Volt.

Das Anwendungsgebiet der Elektronenröhren mit nur zwei Elektroden ist jedoch verhältnismäßig beschränkt (siehe Kap. 4). Ihre große praktische Bedeutung gewannen die Verstärkerröhren erst, als durch v. LIEBEN[1]) außer der Anode noch ein zwischen dieser und der Glühkathode liegendes Steuergitter eingeführt wurde. Aus den früheren Betrachtungen über die Entladecharakteristik einer Glühkathode geht hervor, daß die Größe des Raumladungsstromes nur von der Tiefe des Potentialminimums abhängt, das normalerweise unmittelbar in der Nähe der Glühkathode liegt, und durch das Zusammenwirken des äußeren Feldes mit den Oberflächenfeldern des Kathodenmaterials und den Feldern der Raumladungswolke entsteht. Es ist nun an sich völlig belanglos, ob die äußere Feldstärke durch eine einzige Auffangelektrode bestimmten Potentials oder durch das Zusammenwirken der Felder mehrerer Elektroden verschiedenen Potentials und verschiedener Entfernung entsteht. In allen Fällen ist nur das resultierende äußere Feld in der Umgebung der Glühkathode maßgebend für die Ausbildung der Raumladung. Daher ist es möglich, den Elektronenstrom, der von einem Glühdraht zu einer positiv geladenen Anode fließt, durch eine im Prinzip beliebig angeordnete praktisch aber fast immer zwischen beiden liegende Hilfselektrode zu beeinflussen. Besitzt diese Hilfselektrode ein genügend stark negatives Potential ($>$ 2 Volt), so bleibt sie, wie in Kapitel 10, Teil I gezeigt wurde, völlig stromlos, da positive Teilchen in den Hochvakuumröhren nur in verschwindend geringer Zahl vorhanden sind. Die Steuerung des Anodenstromes durch die Hilfselektrode erfolgt also ohne Aufwand von Leistung.

Die Raumladungskurve einer Dreielektrodenröhre läßt sich wiederum durch eine der Gleichung (138) ähnliche Formel darstellen, wenn die Spannungen der Hilfselektrode und der Anode zur wirksamen Spannung der sog. Steuerspannung zusammengefaßt werden. Die Berechnung dieser Steuerspannung wurde von BARKHAUSEN auf Grund folgender Überlegungen ausgeführt. Besteht die Hilfselektrode aus einem fein-

[1]) R. v. LIEBEN, D. R. P. 179807, 3. März 1906 und R. v. LIEBEN, E. REISS und S. STRAUSS, D. R. P. 236716, 4. September 1910; D. R. P. 249142, 20. Dez. 1910.



maschigen, zwischen Kathode und Anode liegendem Gitter, wobei die Abmessungen der Gitteröffnungen klein gegen den Abstand des Gitters von den übrigen Elektroden sind, so bildet sich, auch wenn Anode und Gitter sehr verschiedene Potentiale besitzen, in der Nähe der Kathode ein homogenes elektrisches Feld mit der Feldstärke $\mathfrak{E}$ aus. Unter Vernachlässigung des Einflusses der Raumladung[1]) errechnet sich $\mathfrak{E}$ für einen im Abstande r von der Röhrenachse liegenden Aufpunkt zu

$$\mathfrak{E} = \frac{2\,Q}{r}$$

wobei Q die auf der Längeneinheit des Glühdrahtes influenzierte Ladung bedeutet. Diese ist also ebenso wie die Feldstärke $\mathfrak{E}$ ein Maß für den Einfluß der äußeren Felder auf die Ausbildung der Raumladung. Für Röhren mit nur einer zylindrischen Anode, welche die Spannung E gegen die konzentrische Kathode besitzt, ist

$$Q = C \cdot E, \tag{139}$$

wobei C die Kapazität und E die Spannung zwischen beiden Elektroden bedeutet. Auch für Röhren mit einem Gitter außer der Anode läßt sich wiederum unter Vernachlässigung der Raumladung auf Grund eines Satzes der Elektrostatik schreiben

$$Q = C_g E_g + C_a E_a, \tag{140}$$

wobei C_g und C_a die Teilkapazitäten und E_g und E_a die Spannungen des Gitters bzw. der Anode gegen die Kathode bedeuten. Wird jetzt das Verhältnis $\frac{C_a}{C_g}$ als Durchgriff D bezeichnet, so ergibt sich aus (140)

$$Q = C_g(E_g + D E_a) = C_g E_{st}, \tag{141}$$

wobei $E_{st} = E_g + D E_a$ die oben gekennzeichnete Steuerspannung bedeutet. Diese beeinflußt also bei Dreielektrodenrohren den Emissionsstrom in derselben Weise wie die Anodenspannung bei Zweielektrodenröhren. Allerdings ist die in Formel (141) eingeführte Gitterkapazität C_g nicht gleich der Kapazität C einer massiven Anode, die den Platz des Gitters einnimmt, sondern C_g ist immer etwas kleiner. Da aber die kombinierten Elektrode: Gitter + Anode annähernd dieselbe Ladung wie die massive Elektrode auf die Kathode influenziert, gilt angenähert

$$C = C_g + C_a \text{ oder } C_g = \frac{C}{1 + D},$$

[1]) Über den Einfluß der Raumladung siehe: W. SCHOTTKY, Wiss. Veröff. d. Siem. Konz. 1, 64. 1920.



so daß die genauere Definition der Steuerspannung lautet

$$E_{st} = \frac{1}{1+D} E_g + \frac{D}{1+D} E_a. \tag{142}$$

Bei den praktischen Ausführungen ist jedoch fast stets $\frac{1}{1+D} \approx 1$. Deshalb soll in folgendem immer der einfache Ausdruck

$$E_{st} = E_g + D E_a \tag{143}$$

benutzt werden.

Von SCHOTTKY[1]) wurde schon vor dieser BARKHAUSENschen Definition eine Berechnung der wirksamen Spannung, die er als Effektivspannung p bezeichnete, auf etwas anderem Wege durchgeführt. Er erhält dabei

$$p = \lambda E_g + \mu E_a,$$

wobei $\lambda = \frac{1}{1+D}$ als „Steuerschärfe" und $\mu = \frac{D}{1+D}$ als „Anodeneinfluß" bezeichnet wird. Wird $\frac{1}{1+D} \approx 1$ gesetzt, so ist bei Dreielektrodenröhren das SCHOTTKYsche Effketivpotential identisch mit der Steuerspannung nach BARKHAUSEN.

b) Der Durchgriff. Da der Durchgriff eine rein elektrostatisch definierte Größe ist, kann er für einfache Anordnungen, die gewissen Symmetriebedingungen gehorchen, aus den geometrischen Dimensionen errechnet werden. Von SCHOTTKY und in der amerikanischen Literatur wird an Stelle des Durchgriffes D der reziproke Wert $\frac{1}{D}$ verwendet und als Schutzwirkung k (SCHOTTKY) oder als Verstärkungskonstante μ (VAN DER BIJL)[2]) bezeichnet. Da sich jedoch in der deutschen Literatur der Durchgriff D eingebürgert hat, soll er in allen folgenden Darstellungen verwendet werden.

Eine Berechnung von D wurde von SCHOTTKY[3]) aufbauend auf einer Untersuchung MAXWELLS[4]) ausgeführt, für einen Fall, bei dem Anode, Gitter und Kathode aus parallelen Ebenen bestehen und das Gitter, das den Abstand h gegen die Anode besitzt, aus parallelen in der Gitterebene liegenden Drähten gebildet wird, deren Radius c klein gegen die

[1]) W. SCHOTTKY, Arch. f. Elektrot. 8, 1 und 299. 1919.

[2]) H. J. VAN DER BIJL, The thermionic vacuum tube.

[3]) W. SCHOTTKY, Arch. f. Elektrot. 8, 1 und 299. 1919.

[4]) J. Cl. MAXWELL, Treatise I, § 203 und 206.

Maschenweite d (Abstand von Drahtmitte zu Drahtmitte) ist. Es ergibt sich dabei

$$D = \frac{d}{2\pi h} \ln \frac{1}{2 \sin \frac{\pi c}{d}} \approx \frac{d}{2\pi h} \ln \frac{d}{2\pi c}. \tag{145}$$

Für die praktischen Berechnungen ist diese Formel anwendbar, solange der Umfang $2\pi c$ der Gitterdrähte kleiner als die Maschenweite d ist. Auch für gestanzte Blechelektroden, deren Stege nicht rund, sondern flach sind, ist die Formel mit genügender Genauigkeit zutreffend. Für den Radius c muß dann die halbe Stegbreite eingeführt werden, während die Stegdicke unterhalb eines gewissen Verhältnisses zur Stegbreite ohne Einfluß bleibt. Auch dann, wenn nicht mehr $2\pi c \ll d$ ist, gibt die Formel noch einen Anhalt, wie sich D mit h, d und c ändert. Bei Röhrenkonstruktionen handelt es sich zunächst darum, eine rohe Annäherung an den Sollwert zu finden, der dann an Hand einiger Muster korrigiert wird, wobei mit Hilfe der obigen Formel der Sinn der Abänderung festzulegen ist. Von MILLER[1]) ist eine graphische Darstellung von Gleichung (145) gegeben worden, aus der leicht der Durchgriff für verschiedene Anordnungen abgelesen werden kann.

Auch für zylindrische Anordnung, bei der Gitter und Anode konzentrische, unendlich lange Zylinder sind (Radius r_g und r_a), in deren Achse sich ein Glühdraht befindet, ist von ABRAHAM[2]) und v. LAUE[3]) der Durchgriff berechnet worden. Sind n gleiche, äquidistante Gitterdrähte vom Radius c vorhanden, so gilt

$$D = \frac{1}{n} \frac{\ln \frac{r_g}{n \cdot c}}{\ln \frac{r_a}{r_g}} \tag{145}$$

oder wenn m die Anzahl der Gitterdrähte auf die Längeneinheit bedeutet

$$D = \frac{1}{2\pi m r_g} \frac{\ln \frac{1}{2\pi m c}}{\ln \frac{r_a}{r_g}} \tag{146}$$

Die Gleichung (146) gilt auch für ein zylindrisches Spiralgitter (M. v. LAUE, l. c.), wobei dann $\frac{1}{m}$ die Steigung der Spirale bedeutet, und nach

[1]) J. M. MILLER, Proc. Inst. Rad. Eng. 8, 64. 1920.

[2]) M. ABRAHAM, Arch. f. Elektrot. 8, 42. 1919.

[3]) M. v. LAUE, Ann. d. Phys. 59, 465. 1919. Jahrb. d. drahtl. Telegr. **14**, 243, 1919.

ELIAS[1]) ebenso für Gitter, die aus einer Anzahl Drahtringen (Radius r_g, Drahtdicke 2c) bestehen, wenn mit $\frac{1}{m}$ der Abstand der einzelnen Drahtringe voneinander bezeichnet wird. In der zitierten Arbeit von M. v. LAUE sind auch noch Potentialfunktionen und Durchgriffe für eine Reihe weiterer Anordnungen angegeben.

c) Die Kennlinien der Dreielektrodenröhren. Wird der Emissionsstrom einer Dreielektrodenröhre als Funktion der Steuerspannung dargestellt, so müssen diese Kurven denselben Verlauf wie die Raumladungskurven der Zweielektrodenröhren (Fig. 92) besitzen. Die wesentlichen Eigenschaften solcher Rohre lassen sich jedoch erst aus den Diagrammen erkennen, in denen die beiden unabhängigen Variablen E_a und E_g getrennt voneinander verwendet sind. Zur vollständigen Darstellung der Abhängigkeit des Emissionsstromes von E_a und E_g[2]) wäre an sich ein räumliches Modell notwendig, wie es z. B. VAN DER POL[3]) für eine Dreielektrodenröhre anfertigte. Im allgemeinen begnügt man sich jedoch damit, den Emissionsstrom entweder als Funktion der Gitterspannung mit fester Anodenspannung E_a als Parameter darzustellen — man erhält dann die Gitterspannungskennlinien, die als gebräuchlichste Darstellung als Kennlinien schlechthin bezeichnet werden — oder als Funktion der Anodenspannung mit der Gitterspannung als festem Parameter — Anodenspannungskennlinien. So zeigt z. B. Fig. 94 die Gitterspannungskennlinien einer kleinen Verstärkerröhre

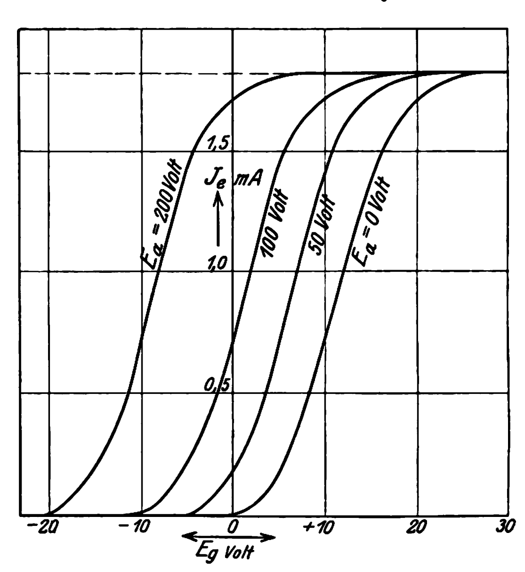


Fig. 94. Gitterspannungs-Kennlinien einer Verstärkerröhre ($I_e = f(E_g, E_a)$, $D \sim 10\%$).

[1]) G. J. ELIAS, BALTH. VAN DER POL und H. TELLEGEN, Ann. d. Phys. 78, 370. 1925.

[2]) Vorläufig soll nur der Emissionsstrom $I_e = I_a + I_g$ betrachtet werden; die Trennung in Gitter- und Anodenstrom erfolgt erst in einem späteren Abschnitt.

[3]) BALTH. VAN DER POL jr., Jahrb. d. drahtl. Telegr. 25, 126. 1925.

mit ca. 10% Durchgriff, aus deren Verlauf leicht alle für das Verhalten der Röhren grundlegenden Konstanten bestimmt werden können. Zu beachten ist bei der Aufnahme der Kennlinien besonders, daß ihre Lage von dem Anschluß der Gitter- und Anodenzuleitungen am positiven oder negativen Heizdrahtende abhängt. Da dieser im praktischen Gebrauch der Röhren fast stets am negativen Heizdrahtende erfolgt, werden die Kennlinien ebenfalls stets auf das negative Heizdrahtende bezogen.

Als erste Röhrenkonstante, die aus dem Verlauf der Kennlinien bestimmt werden kann, soll nochmals der bisher nur rein elektrostatisch definierte Durchgriff behandelt werden. Aus den früheren Überlegungen läßt sich jedoch auch bereits die physikalische Bedeutung des Durchgriffes erkennen. Und zwar ist dieser ein Maß dafür, in welchem Umfange das Feld der Anode durch die Maschen des Gitters hindurchgreift und im Verhältnis zur Gitterspannung auf den Emissionsstrom einwirkt. Da für die Größe von I_e nur die Steuerspannung E_{st} maßgebend ist, die sich aus beliebigen Einzelwerten von E_g und E_a zusammensetzen kann, so läßt sich mit Hilfe von Gleichung (143) leicht ableiten

$$D = -\left(\frac{\partial E_g}{\partial E_a}\right)_{I_e = \text{const}} \tag{147}$$

Angenähert läßt sich D schon aus dem Anfangspunkt der Kennlinien entnehmen, denn jede Kurve beginnt sich bei $E_g = -D \cdot E_a$ von der Nullinie zu erheben und wird durch eine Änderung der Anodenspannung um ΔE_a lediglich um $E_g = -D \cdot \Delta E_a$ parallel verschoben. Besser erfolgt nach HAUSSER[1]) die Bestimmung von D, indem die Gitterspannung um ΔE_g und gleichzeitig die Anodenspannung um einen Betrag ΔE_a geändert wird, der so bemessen sein muß, daß I_e konstant bleibt. Eine noch genauere Messuug von D wird schließlich nach MARTENS[2]) mit Wechselstrom vorgenommen, indem entsprechend der Schaltskizze Fig. 95 außer den Gleichspannungen E_g und E_a, die den Arbeitspunkt, für den D bestimmt werden soll, festlegen, noch die Wechselspannungen (Tonfrequenz) e_g und e_a mit einander entgegen-

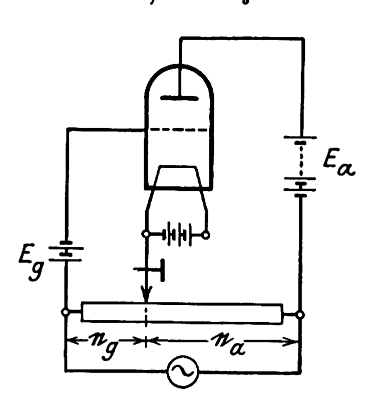


Fig. 95. Messung von D nach MARTENS.

[1]) H. RUKOP, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 14, 113. 1919.
[2]) F. F. MARTENS, ZS. f. Phys. 4, 437. 1921.

gesetztem Vorzeichen eingeschaltet werden. Nur wenn $-\frac{e_g}{e_a} = D$ ist, schweigt das vom Emissionsstrom durchflossene Telephon, da dann die Wechselsteuerspannung $e_{st} = e_g + D\,e_a$ und damit auch die Wechselstromkomponente des Emissionsstromes gleich Null ist.

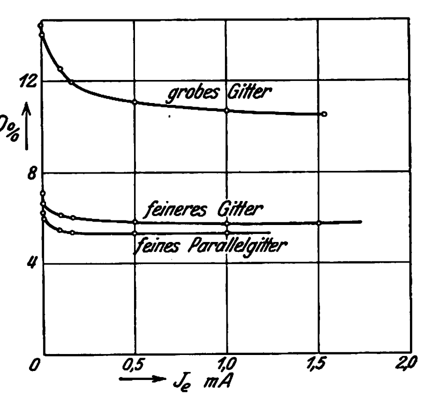


Fig. 96. Abhängigkeit des Durchgriffes von Emissionsstrom.

Wird nach einer dieser beiden Methoden der Durchgriff für eine größere Zahl von Arbeitspunkten z. B. längs einer der Kennlinien bestimmt, so müßte sich wegen der rein geometrischen Definition von D stets ein konstanter Wert ergeben. In Wirklichkeit ist dies aber nicht der Fall, sondern der Durchgriff wird im allgemeinen mit abnehmendem Strom größer, da dann besonders bei gröberen Spiralgittern das resultierende elektrische Feld an der Stelle des Potentialminimums nicht mehr homogen ist (Inselbildung). So zeigt Fig. 96 Durchgriffsmessungen[1])

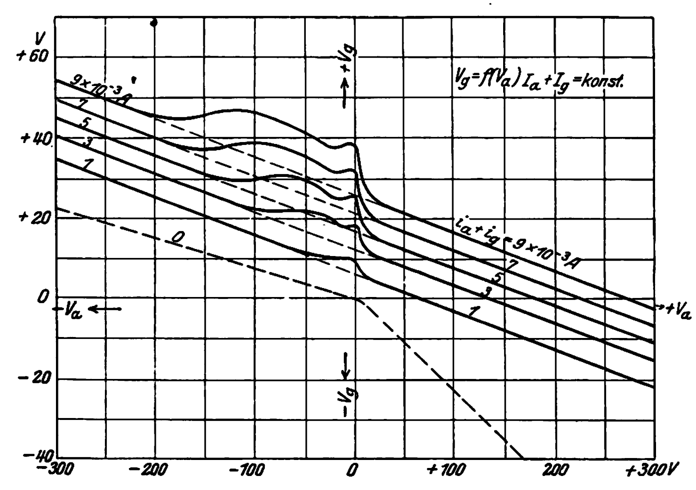


Fig. 97. $E_g = f(E_a)$ für konstanten Emissionsstrom.

an Gittern aus verschieden starken Drähten, woraus diese Abweichungen deutlich zu erkennen sind. Eine eingehendere Darstellung des Durch-

[1]) H. Rukop, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 14 110. 1919.

griffes als Funktion des Emissionsstromes und der Potentiale von Gitter und Anode ist von VAN DER POL (l. c.) gegeben worden. Werden die Werte von E_g, die bei Veränderung von E_a von positiven bis zu negativen Werten notwendig sind, um einen konstanten Emissionsstrom zu erhalten, als Funktion von E_a dargestellt, so müßten alle Werte auf einer Geraden liegen, deren Neigung gegen die Abszisse dem Durchgriff proportional ist. Wie Fig. 97 (nach VAN DER POL) zeigt, ist dies für positive Anodenspannungen auch tatsächlich der Fall, für negative Anodenspannungen dagegen nur zum Teil. Da das betreffende Rohr ein fein unterteiltes Gitter besaß, ist diese Abweichung hier nicht durch Inselbildung (inhomogenes Feld an der Stelle des Potentialminimums), sondern durch eine besonders große Raumladungswirkung zu erklären, die als Folge der negativen Anodenspannung auftritt. Denn bei negativer Anode können Elektronen überhaupt nur zum Gitter gelangen, aber auf dieses, wenigstens solange die positive Gitterspannung gering ist, auch erst nach langem Umherpendeln im Entladungsraum auftreffen. Erst wenn die Gitterspannung genügend positiv gemacht wird, gelangen die Elektronen gleich nach Überschreiten des Potentialminimums auf dem kürzesten Wege zum Gitter, so daß diese zusätzliche Raumladung wieder verschwindet und der Durchgriff den normalen nur aus den geometrischen Dimensionen bestimmten Wert annimmt.

Maßgebend für die Verstärkung, die sich mit einem Dreielektrodenrohr erzielen läßt, ist neben dem Durchgriff vor allem noch die „Steilheit" S der Kennlinie. Diese gibt an, welche Änderungen des Anodenstromes durch eine Änderung der Gitterspannung um 1 Volt hervorgerufen wird. Es ist also

$$S = \left(\frac{\partial I_a}{\partial E_g}\right)_{E_a = \text{const}} \tag{148}$$

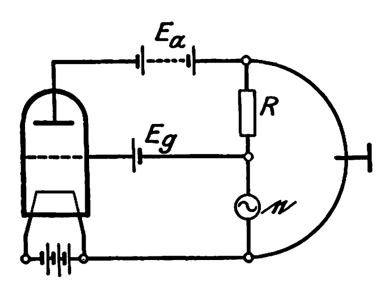


Fig. 98. Messung der Steilheit mit Wechselstrom nach SCHOTTKY.

und somit direkt gleich der Neigung der Kennlinien (Fig. 94) gegen die Abszisse. Auch die Steilheit kann nach SCHOTTKY[1]) mit Wechselstrom gemessen werden, indem, (Fig. 98) in den Anodenkreis der hochohmige ($\sim 10^4\,\Omega$) und induktionsfreie Regulierwiderstand R und in die gemeinsame Zuleitung zu Anode und Gitter die Wechselspannung e gelegt wird. Das Telephon

[1]) W. SCHOTTKY, Telegr.- und Fernsprechtechn. 9, 31. 1920.

schweigt, wenn die Anodenwechselspannung $e_a = e - i_a R = 0$ ist (i_a Anodenwechselstrom). Da dann die Anodenspannung konstant ist, gilt $i_a = e \cdot S$ und daraus

$$S = \frac{1}{R}$$

Ist die Amplitude der Wechselspannung e gering, so kann mit dieser Methode die örtliche Steilheit an jeder Stelle der Charakteristik bestimmt werden. Für die meisten Röhren ist sie in der Mitte der Charakteristik am größten. Nach Abschnitt a dieses Paragraphen nimmt sie mit dem Verhältnis $\frac{l}{r}$ (Heizdrahtlänge zu Gitterradius) zu und beträgt für zylindrische Dreielektroden-Verstärkerröhren ungefähr 1 mAmp/Volt. Neben der örtlichen Steilheit wird bei der Behandlung der Röhrensender noch die mittlere Steilheit im Schwingungsfalle gebraucht, deren Definition und Bestimmung aus der Charakteristik jedoch erst in dem entsprechenden Abschnitt behandelt werden soll.

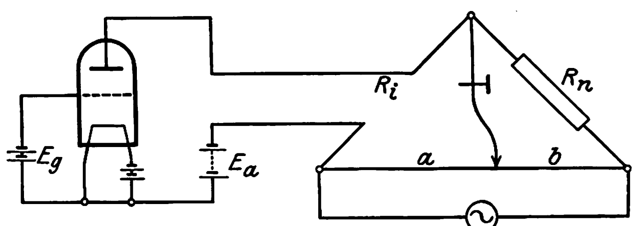


Fig. 99. Messung von R_i nach BARKHAUSEN.

Außer den beiden Größen Durchgriff und Steilheit spielt noch der innere Widerstand R_i der Röhre eine wesentliche Rolle. Bei der Verwendung der Elektronenröhren liegt in den allermeisten Fällen im Anodenkreis ein Belastungswiderstand $\mathfrak{R}_a$, so daß mit einer Änderung des Anodenstromes infolge des Spannungsabfalles in $\mathfrak{R}_a$ immer auch eine als Anodenrückwirkung bezeichnete Änderung der Anodenspannung verbunden ist, die im wesentlichen im entgegengesetzten Sinne wie die Änderung der Gitterspannung erfolgt. Die Größe dieser Anodenrückwirkung hängt nun außer von $\mathfrak{R}_a$ auch von der Größe des inneren Widerstandes R_i des Rohres ab. R_i ist dabei definiert als der scheinbare Widerstand der Röhre gegen Stromschwankungen, also

$$R_i = \left(\frac{\partial E_a}{\partial I_a}\right)_{E_g = \text{const}} \tag{149}$$

Nach BARKHAUSEN[1]) kann R_i wie jeder Wechselstromwiderstand in der WHEATSTONEschen Brücke nach Fig. 99 gemessen werden. Ebenso

[1]) H. BARKHAUSEN, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 14, 36. 1919.

kann R_i aus den Gitterspannungskennlinien (Fig. 94) bestimmt werden, indem die Werte von ΔI_a und ΔE_a, die zu konstantem E_g gehören, entnommen werden, oder noch bequemer aus den Anodenspannungskennlinien (Fig. 100). In diesen ist der Anodenstrom als Funktion von E_a mit E_g als Parameter dargestellt, so daß ihre Neigung direkt gleich $\frac{1}{R_i}$ ist. Da die Laufzeit der Elektronen zwischen Kathode und Anode außerordentlich kurz ist stellt R_i bis zu sehr hohen Frequenzen einen rein Ohmschen Widerstand dar[1]). Physikalisch läßt sich daher die Röhre von ihrer Anodenseite für viele Überlegungen durch einen rein Ohmschen Widerstand der Größe R_i ersetzt denken, der mit einer Batterie in Reihe geschaltet ist. Für Verstärkerröhren beträgt R_i im Raumladungsgebiet je nach Durchgriff und Emission $\sim 10^3$ bis 10^5 Ohm, und ist im Sättigungsgebiet der Charakteristik bedeutend größer. Es steht hier also ein sehr hoher und bis zu hohen Frequenzen rein Ohmscher Widerstand zur Verfügung, der sich durch einfache Regulierung einer Hilfsspannung in weiten Grenzen verändern läßt.

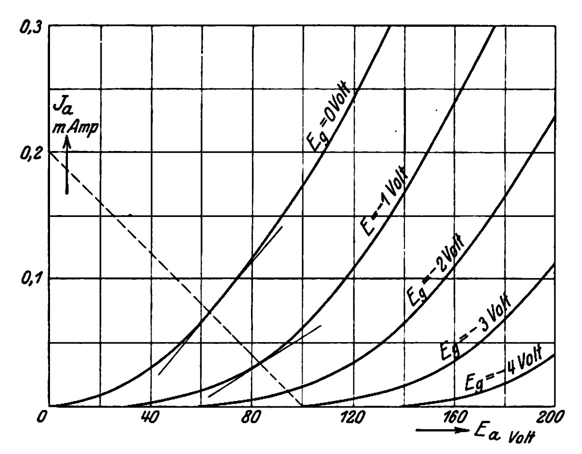


Fig. 100. Anoden-Spannungs-Kennlinien einer Verstärkerröhre (RE 052, D $\sim$ 2,7%). Mit Konstruktion zur Bestimmung von R_i bei $E_a = 100$ Volt und einem äußeren Widerstand $R_a = 0{,}5$ Meg-Ohm.

Die Anodenrückwirkung bewirkt nun, daß beim Einschalten eines äußeren Widerstandes $\mathfrak{R}_a$ in den Anodenkreis, der vorläufig rein ohmisch angenommen sei, die Änderung des Anodenstromes $d\,I_g$ bei einer kleinen Änderung $d\,E_g$ der Gitterspannung nicht gleich $S \cdot d\,E_g$, sondern geringer und gleich

$$d\,I_a = \left(\frac{\partial I_a}{\partial E_g}\right) d\,E_g + \left(\frac{\partial I_a}{\partial E_a}\right) d\,E_a \qquad (150)$$

---

[1]) Über einen gewissen Phasennachlauf, der durch den Abkühlungseffekt der austretenden Elektronen verbunden mit der thermischen Trägheit des Glühdrahtes bedingt ist, vgl. C. A. HARTMANN, Ann. d. Phys. **65**, 51. 1921 u. W. SCHOTTKY, Phys. Rev. **28**, 86. 1926.



wird. Daraus läßt sich mit Hilfe von (148) und (149) gewinnen

$$d\,I_a = S\,d\,E_g - \frac{1}{R_i}\,d\,E_a$$

$$d\,I_a = S\,d\,E_g - \frac{1}{R_i}\,d\,I_a \cdot \mathfrak{R}_a = S\,(d\,E_g - D\,d\,E_a) \qquad (150\,a)$$

oder

$$d\,I_a = \frac{S}{1 + \frac{\mathfrak{R}_a}{R_i}}\,d\,E_g. \qquad (151)$$

Ist dabei, wie z. B. bei Verstärkern zwecks max. Energieentnahme $\mathfrak{R}_a = R_i$, so wird

$$d\,I_a = \frac{S}{2}\,d\,E_g. \qquad (152)$$

Das Einschalten des äußeren Widerstandes bringt also im wesentlichen eine Verringerung der Steilheit, so daß eine Darstellung des Emissionsstromes als Funktion von E_g dann nicht mehr die Kennlinien nach Fig. 94, sondern Arbeitskurven ergibt, die der Größe von $\mathfrak{R}_a$ entsprechend flacher geneigt verlaufen. In Fig. 101 ist eine solche Arbeitskurve für rein Ohmschen Widerstand $\mathfrak{R}_a$ in die Gitterspannungskennlinienschar eingezeichnet. Ist $\mathfrak{R}_a$ ein Widerstand mit induktiver oder kapazitiver Komponente, so verläuft die Arbeitskurve, wie in dieser Fig. angedeutet ist, wegen der dann vorhandenen Phasenverschiebung zwischen Anodenwechselstrom und Anodenwechselspannung ellipsenförmig und wird bei induktivem $\mathfrak{R}_a$ in Pfeilrichtung, bei kapazitivem $\mathfrak{R}_a$ in entgegengesetzter Richtung durchlaufen[1]).

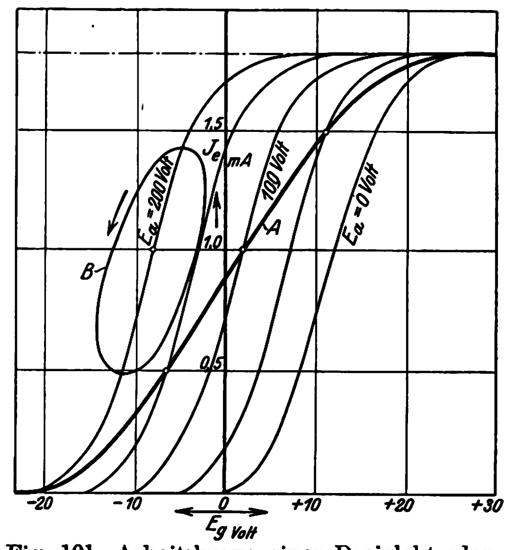


Fig. 101. Arbeitskurve einer Dreielektrodenröhre bei $E_a = 200$ Volt.
A. Mit ohmschen Widerstand ($R_a = 1$ Meg-Ohm)
B. Mit induktivem Widerstand.

[1]) H. G. Möller, Die Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen, Braunschweig 1922.

Die drei Größen Durchgriff, Steilheit und innerer Widerstand sind nun nicht unabhängig voneinander, sondern durch die von BARKHAUSEN aufgestellte Beziehung

$$D \cdot S \cdot R_i = 1 \tag{153}$$

miteinander verknüpft, die ohne weiteres durch Kombination der Gleichungen (147), (148) und (149) abgeleitet werden kann.

$$D \cdot S \cdot R_i = \frac{\partial E_g}{\partial E_a} \cdot \frac{\partial I_a}{\partial E_g} \cdot \frac{\partial E_a}{\partial I_a} = 1 .$$

In dem Teil der besprochenen Kennlinien, in dem die Gitterspannung mehr als ca. 2 Volt negativ ist, sind alle angestellten Überlegungen sowohl für den Emissionsstrom I_e wie auch für den Anodenstrom I_a gültig, da dann wegen des Fehlens des Gitterstromes der Anodenstrom $I_a = I_e$ ist. Vor allem behalten die Gitterspannungskennlinien bei Darstellung von $I_a = f(E_g)$ in diesem Gebiet völlig die Form von Fig. 94. Erst wenn E_g positiv wird, können auch an das Gitter Elektronen gelangen[1]. Dann gilt die Beziehung $I_e = I_a + I_g$, wobei die Stromverteilung zwischen Gitter und Anode von dem Verhältnis der Elektrodenspannungen und außerdem von der Konstruktion des Gitters (dünn- oder dickdrähtig) abhängt. Fig 102 zeigt die Gitterspannungskennlinien einer Verstärkerröhre. Solange die Anodenspannung hoch genug ist, bleibt der Gitterstrom verhältnismäßig klein; er nimmt jedoch auf Kosten des Anodenstromes beträchtlich zu, sobald E_g in die Größenordnung von E_a kommt.

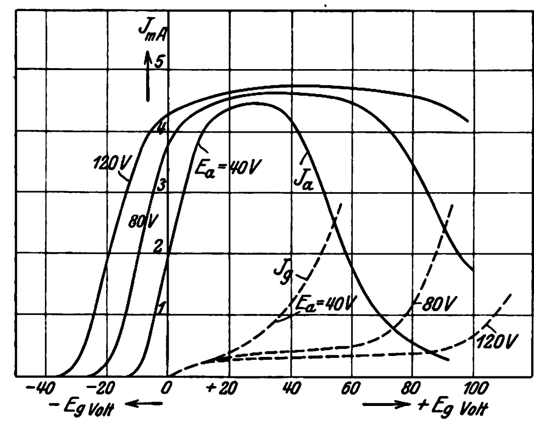


Fig. 102. Gitterspannungs-Kennlinien einer Verstärkerröhre I_a und $I_g = f(E_g)$.

Der Verlauf dieser Kurven kann infolge Emission von Sekundärelektronen durch Gitter oder Anode erheblich gestört werden, vor allem wenn die kalten Elektroden z. B. infolge Verdampfen von Magnesium beim Pumpprozeß oder durch Verdampfen von Alkalimetallen oder Thorium von der Kathode mit einem die Sekundäremission fördernden Überzug versehen sind. Oftmals überwiegt dann schon

[1]) Näheres über die Stromverteilung siehe bei H. LANGE, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 31, 105. 1928.

bei geringen Spannungen die Sekundäremission über die Primäremission, so daß der Strom zu der betreffenden Elektrode seine Richtung umkehrt. Fig. 103 zeigt Kennlinien einer Verstärkerröhre mit besonders starker Sekundäremission des Gitters, die schon bei 30 Volt Gitterspannung die Primäremission überwiegt. Bei Verstärkern stört die Sekundäremission im allgemeinen nicht, da diese im Bereich negativer Gittervorspannung arbeiten; jedoch ganz beträchtlich bei Senderöhren für Telephoniesender, da solche Röhren sehr ungünstige Reißdiagramme besitzen[1]).

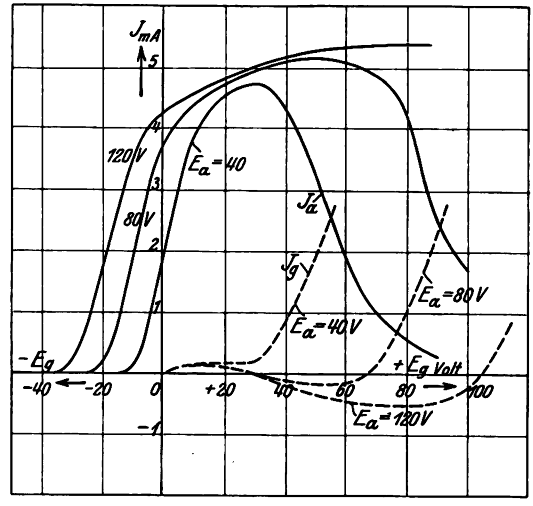


Fig. 103. Gitterspannungs-Kennlinien einer Verstärkerröhre mit besonders starker Gitter-Sekundäremission.

§ 2. Die Güte der Röhren.

Da, wie schon gesagt wurde, die Steuerung des Anodenstromes mit Hilfe der Gitterspannung, solange das Gitterpotential negativ bleibt, nur unter Aufwand von Spannung und somit völlig leistungslos erfolgt, stellen die Dreielektrodenröhren einen geradezu idealen Verstärker für beliebig geartete elektrische Impulse dar. Bei allen Anwendungs-

[1]) Der negative Gitterstrom bewirkt vor allem auch das sehr störende Durchstoßen von Röhren, deren Gitterkreis einen höheren Ohmschen Widerstand enthält. Im Gebiete der positiven Gitterstromcharakteristik ist dann mit einer Erhöhung der Gittervorspannung auch stets eine Erhöhung des vom Gitterstrom am eingeschalteten Widerstand erzeugten negativen Spannungsabfalles verbunden. Wird jedoch durch irgendeinen auch nur kurzzeitigen Spannungsstoß die Gitterspannung bis in das Gebiet der fallenden Gitterstromcharakteristik verschoben, so kann bei genügend hohem Gitterwiderstand eine Kipperscheinung auftreten, indem der Spannungsabfall am Gitterwiderstand seine Richtung umkehrt und die Gitterspannung sprunghaft bis in das Gebiet der wiederum positiven Gitterstromcharakteristik zunimmt. Da mit dieser Zunahme der Gitterspannung auch eine beträchtliche Erhöhung des Anodenstromes verbunden ist, sind die Rohre durch dieses Durchstoßen außerordentlich gefährdet. Näheres über das Durchstoßen, sowie über die Erzeugung von Schwingungen mit Hilfe der negativen Gitterstromcharakteristik (Dynatronschaltung) siehe bei G. Jobst, Telef.-Zeitg. 9, Nr. 47, S. 11, 1927.

gebieten der Röhren, gleichviel, ob in Verstärkern, Sendern und dergleichen, spielt nun diese Verstärkerwirkung die ausschlaggebende Rolle, so daß es notwendig ist, zunächst ihre Abhängigkeit von den inneren Eigenschaften der Rohre noch etwas eingehender zu besprechen. Erst im nächsten Kapitel soll dann auch der Einfluß der äußeren Schaltelemente auf die Verstärkung behandelt werden.

Diese innere Verstärkerwirkung der Elektronenröhren ist von verschiedenen Autoren eingehend behandelt worden. Es sei hier nur an die Arbeiten von SCHOTTKY[1]), LATOUR[2]), VALLAURI[3]), RUKOP[4]), BARKHAUSEN[5]) und v. d. BIJL[6]) erinnert, die in den folgenden Kapiteln in den wesentlichsten Gesichtspunkten zusammengefaßt wiedergegeben werden sollen.

Aus Gleichung (150a), die den Einfluß einer Gitterspannungsänderung auf den Anodenstrom angibt, läßt sich durch Umformung gewinnen[7]):

$$R_i \, d\,I_a = \frac{1}{D} d\,E_g - R_a \, d\,I_a = \frac{1}{D} d\,E_g + d\,E_a \qquad (154)$$

oder für periodische Änderungen der Gitterspannung (e_g Gitterwechselspannung, entsprechend: e_a Anodenwechselspannung, i_a Anodenwechselstrom; alles Momentanwerte), wenn in den Anodenkreis der komplexe Belastungswiderstand $\mathfrak{R}_a$ eingeschaltet ist:

$$R_i \, i_a = \frac{1}{D} e_g - \mathfrak{R}_a \, i_a = \frac{1}{D} e_g + e_a. \qquad (155)$$

Die Wechselstromvorgänge im Anodenkreis der Röhre sind also dieselben wie bei einem Generator mit der EMK $\frac{e_g}{D}$ und dem inneren Widerstand R_i, der durch den äußeren Widerstand $\mathfrak{R}_a$ belastet ist. Bei Kurzschluß ($\mathfrak{R}_a = 0$) ist $i_a = \frac{1}{D\,R_i} \cdot e_g = S\,e_g$, bei Leerlauf ($i_a = 0$) dagegen $e_a = -\frac{e_g}{D}$.

In der Verwendung der Röhren müssen nun zwei prinzipiell voneinander verschiedene Fälle unterschieden werden. In dem einen Falle

---

1) W. SCHOTTKY, Arch. f. Elektrot. 8, 1. 1919 (Verf. 1915).

2) M. LATOUR, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 12, 288. 1917.

3) G. VALAURI, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 12, 349. 1917/18.

4) H. RUKOP, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 14, 110. 1919.

5) H. BARKHAUSEN, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 14, 27. 1919; 16, 82. 1920 und 18, 402. 1921.

6) J. VAN DER BIJL, Phys. Rev. 12, 171. 1918.

7) Da die Anodenspannung abnimmt, wenn die Gitterspannung wächst, muß hier das positive Vorzeichen stehen.



soll die Röhre eine möglichst hohe Spannungsverstärkung ergeben, d. h. durch eine an das Gitter gelegte Wechselspannung e_g soll eine möglichst hohe Anodenwechselspannung e_a hervorgerufen werden. Da der maximal mögliche Wert von e_a bei Leerlauf des Generators vorhanden ist, muß also zur Erzielung eines möglichst hohen Spannungsverstärkungsgrades $\mathfrak{R}_a \gg R_i$ gemacht werden. In dem anderen Falle hingegen soll die Röhre an die angeschlossenen Schaltelemente die maximal mögliche Wechselstromleistung abgeben. Aus den bekannten Anpassungsgesetzen geht hervor, daß diese Forderung erfüllt ist, wenn der äußere Belastungswiderstand $\mathfrak{R}_a$ sowohl der Größe wie Phase nach gleich dem inneren Widerstand der Spannungsquelle, bei der Anpassung an Röhren also rein ohmisch und gleich R_i ist. Die dann zur Verfügung stehende Energie beträgt

$$N_{a\,max} = \frac{\left(\frac{\mathfrak{E}_g}{D}\right)^2}{4\,R_i} = \frac{\mathfrak{E}_g^2}{4\,D^2 R_i} = \frac{\mathfrak{E}_g^2\,S}{4\,D} \tag{156}$$

wenn mit $\mathfrak{E}_g$ der Effektivwert der an das Gitter der Röhre gelegten Wechselspannung bezeichnet wird. Bei induktiver oder kapazitiver Belastung führt die Berechnung der Leistung, die dann unter Berücksichtigung der Phase von $\mathfrak{R}_a$ erfolgen muß, zu einer ähnlichen Formel[1]).

Aus diesen Zusammenhängen ist zu erkennen, daß bei beiden Verwendungsarten sowohl die äußeren Schaltelemente wie auch die inneren Eigenschaften der Röhre zur Erzielung möglichst günstiger Verhältnisse verschieden sein müssen. Die günstigsten Werte von D sowie $\mathfrak{R}_a$ bei der reinen Spannungsverstärkung sollen erst in Kap. 2 § 2 diskutiert werden. Die Leistungsverstärkung eines Rohres ist nach Gleichung (156) um so größer, je größer das Verhältnis $\frac{S}{D}$ gemacht werden kann. Nach Barkhausen wird daher dieses Verhältnis als Güte (G_r) der Röhren bezeichnet:

$$G_r = \frac{S}{D} \tag{157}$$

Eine Verbesserung der Güte ließe sich nun sowohl durch eine Vergrößerung der Steilheit wie auch durch eine Verkleinerung von D erreichen. Aus rein konstruktiven Gründen, da der Abstand Gitter — Kathode nicht unter einen gewissen Wert verringert werden darf, läßt sich jedoch die Steilheit für eine bestimmte Heizdrahtlänge nicht

[1]) Siehe darüber auch A. Forstmann, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 31, 45. 1928.

über einen gewissen Wert steigern[1]). Eine Verbesserung der Güte wäre daher praktisch nur durch eine Verkleinerung von D möglich. Mit einer Verkleinerung von D ist jedoch gleichzeitig, solange eine gegebene Anoden- und Gitterspannung[2]) konstant gehalten werden soll, eine Verringerung der Steuergleichspannung E_{st} und damit auch rückwirkend der Steilheit S verbunden, weil dadurch der Arbeitspunkt an eine flacher geneigte Stelle der Steuerkennlinie verschoben wird. Für jeden gegebenen Wert der Anoden- und Gitterspannung gibt es daher nur einen günstigsten Wert des Durchgriffes, dessen Betrag von SCHOTTKY (l. c.) berechnet wurde.

Diese Rechnung läßt sich folgendermaßen durchführen. Da bei Verstärkern $I_g = 0$ gehalten werden muß, so gilt im Gebiete des $E^{\frac{3}{2}}$-Gesetzes:

$$I_a = K E_{st}^{\frac{3}{2}} = K (E_g + D E_a)^{\frac{3}{2}}$$

(K ist eine Raumladungskonstante). Mithin ist

$$S = \frac{d I_a}{d E_{st}} = \frac{3}{2} K (E_g + D E_a)^{\frac{1}{2}}$$

und somit

$$G_r = \frac{3}{2} \frac{K}{D} (E_g + D E_a)^{\frac{1}{2}}.$$

Bei einer Variation von D besitzt dabei G_r ein Maximum $\left(\frac{d G_r}{d D} = 0\right)$, wenn

$$D E_a = 2 E_g \tag{158}$$

gemacht wird (E_a und E_g sind hierbei als vorgeschrieben zu betrachten). Von SCHOTTKY wurde daher der für die Dimensionierung von Verstärkerröhren grundlegende Satz aufgestellt:

Bei Eingitterröhren, deren Anodenspannung E_a gegeben ist, muß zur Erreichung des günstigsten Wertes von G_r der Durchgriff angenähert so gewählt werden, daß $D \cdot E_a$ gleich dem doppelten Betrag der für den betreffenden Verstärker notwendigen negativen Gitterspannung wird.

Wird der Wert von $D_{opt} = \frac{2 E_g}{E_a}$ in Gleichung (157) eingeführt, so ergibt sich

$$G_r = \frac{S \cdot E_a}{2 E_g}. \tag{159}$$

[1]) Bei modernen Röhrenkonstruktionen sucht man daher die Steilheit durch Verlängern des Heizdrahtes zu vergrößern, indem mehrere Heizdrähte parallel im gleichen oder auch in mehreren Anodenzylindern geführt werden.

[2]) Letztere muß zur Vermeidung von Gitterstrom im allgemeinen negativ sein.

Die Güte einer nach diesen Gesichtspunkten dimensionierten Röhre ist also um so größer, je kleiner die negative Gittervorspannung und je höher die Anodenspannung gemacht wird.

Allerdings ist einer Steigerung der Röhrenausnutzung auf diesem Wege u. a. dadurch eine Grenze gesetzt, daß mit Verringerung des Durchgriffes gleichzeitig der innere Widerstand R_i zunimmt. Denn um mit der Röhre die maximale Verstärkung erreichen zu können, sind entsprechend große äußere Widerstände notwendig, die sich wenigstens in der Form von Transformatoren schwer herstellen lassen und vergrößerten Anlaß zur Selbsterregung des Verstärkers geben.

Soll bei einer Verstärkerröhre mit gegebenem S und D das Maximum von G_r durch Variation der Anodenspannung aufgesucht werden, so ist die Annodenspannung so zu wählen, daß bei der gegebenen Gitterspannung, die zur Vermeidung von Gitterstrom wiederum mindestens 1 bis 2 Volt negativ sein muß, die Anodenspannung solange gesteigert wird, bis der Arbeitspunkt an einer steilsten Stelle der Charakteristik liegt. (Es ist dieses im allgemeinen in der Mitte der Kennlinien der Fall.) Allerdings ist die Güte bei dieser Einstellung nicht so groß, als die einer anderen Röhre, die gleiches E_g, E_a und S besitzt, und deren Durchgriff nach Gleichung (158) gewählt wurde.

Diese soeben berechnete günstigste Dimensionierung der Rohre läßt sich allerdings wegen der Lage des Arbeitspunkts an einer gekrümmten Stelle der Kennlinie nur bei Verstärkern für kleine Amplituden anwenden, für die der betreffende Teil der Kennlinie als hinreichend geradlinig betrachtet werden kann. Bei größeren Amplituden ist es zur Vermeidung von Verzerrungen unbedingt notwendig, den Arbeitspunkt an eine über einen größeren Bereich geradlinige Stelle der Kennlinie zu verschieben. Es sind dann Röhren zu verwenden, die einen größeren Durchgriff besitzen, als mit Gleichung (158) für die betr. Anodenspannung errechnet wird.

§ 3. Mehrgitterröhren.

Nach den Überlegungen des vorigen Abschnittes läßt sich also die Güte eines Dreielektrodenrohres nicht beliebig steigern, da eine Vergrößerung der Steilheit aus konstruktiven Gründen und eine beliebige Verkleinerung des Durchgriffes wegen der Zunahme des inneren Widerstandes und der Anodenrückwirkung bei gleichzeitiger Abnahme der Steuerspannung und Steilheit nicht möglich ist. Eine bedeutende Verbesserung der Röhre läßt sich jedoch durch das Anbringen eines zweiten Hilfsgitters, wie es zuerst von Langmuir verwendet wurde,

erreichen. Je nach der Lage dieses Hilfsgitters — es kann zwischen Steuergitter und Anode oder zwischen Steuergitter und Kathode liegen — sind zwei prinzipiell voneinander verschiedene Schaltungen möglich (Fig. 104).

Bei der Anodenschutznetzschaltung, die von SCHOTTKY[1]) angegeben wurde, ist das Hilfsgitter (Anodenschutznetz), das ein konstantes positives Potential besitzt, zwischen Anode und Steuergitter angebracht. Wird mit D_1 der Durchgriff des Hilfsgitters durch das Steuer-

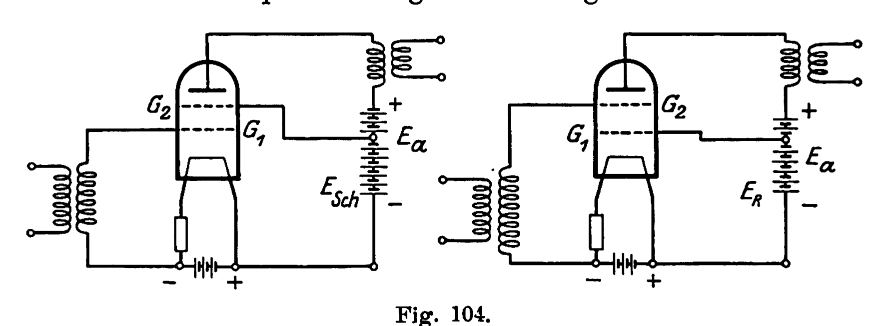


Fig. 104.
Anodenschutznetz-Schaltung. Raumladenetz-Schaltung.

gitter und mit D_2 der Durchgriff der Anode durch das Anodenschutznetz bezeichnet, so läßt sich, wie SCHOTTKY gezeigt hat, für die Steuerspannung dieses Rohres mit guter Annäherung schreiben:

$$E_{st} = E_g + D_1 E_{Sch} + D_1 D_2 E_a,$$

wobei E_{Sch} die Spannung des Schutznetzes bedeutet. Wir sehen, daß das konstante Feld des Schutznetzes die zur Erreichung eines genügend großen Emissionsstromes erforderliche Steuerspannung aufbringt, während gleichzeitig durch einen kleinen Durchgriff D_2 die Anodenrückwirkung fast vollkommen aufgehoben werden kann. Die Steilheit der Kennlinie ist dabei ein wenig geringer als bei normalen Dreielektrodenröhren, da ein Teil des Emissionsstromes zum Schutznetz fließt. Der günstigste Wert von D_1 kann auf ähnliche Art wie der günstigste Durchgriff bei Eingitterröhren berechnet werden (näheres siehe bei SCHOTTKY l. c.). Im allgemeinen wird man ihn verhältnismäßig groß wählen, um mit niedrigen Spannungen auszukommen. Der Durchgriff D_2, der zur Erzielung einer möglichst geringen Anodenrückwirkung recht klein sein sollte, kann allerdings auch hier nicht beliebig verkleinert werden, da sonst der Anteil des Stromes, der zum Schutznetz fließt und damit auch die Verringerung der Kennliniensteilheit, zu groß wird. Die Anodenspan-

[1]) W. SCHOTTKY, Arch. f. Elektrot. 8, 299. 1919.

nung soll daher auch stets etwas höher als die Schutznetzspannung sein. Allerdings nimmt im gleichen Maße wie der Durchgriff $D_1 . D_2$ abnimmt, der innere Widerstand des Rohres zu, so daß die Herstellung entsprechend großer äußerer Widerstände, die zur maximalen Leistungsentnahme notwendig sind, Schwierigkeiten bereitet. An einem Beispiel hat SCHOTTKY gezeigt, daß Doppelgitterröhren in der Anodenschutznetzschaltung ca. die zehnfache Güte wie Eingitterröhren besitzen, so daß mit einer solchen Doppelgitterröhre die gleiche Verstärkung erreicht werden kann, wie mit einer Eingitterröhre, wenn ersteres nur den zehnten Teil der Anodenspannung besitzt.

Eine besondere konstruktive Durchbildung solcher Schutznetzröhren stammt von HULL und WILLIAMS[1]). Wie wir in Kap. 2, § 5 noch sehen werden, kommt es bei Hochfrequenzverstärkern zur Vermeidung von Rückkopplung vor allem auf eine äußerst geringe Kapazität zwischen Steuergitter und Anode an. Bei normal konstruierten Röhren (Ein- und auch Doppelgitterröhren) beträgt diese Kapazität ca. 1—5 $\mu\mu$F. Bei Anodenschutznetzröhren läßt sich jedoch das Schutznetz so gestalten, daß es die Anode allseitig umgibt, und keinerlei Kraftlinien von der Anode zum Steuergitter und Kathode und deren Halterungsdrähten verlaufen können. Ist das Schutznetz sehr engmaschig und besteht es aus schwachen hochgekanteten Blechstegen, so läßt sich diese Kapazität bis auf 0,006 $\mu\mu$F verkleinern.

Schon vor dem Bekanntwerden der Anodenschutznetzschaltung ist von LANGMUIR[2]) die Raumladegitterschaltung angegeben worden, bei der die Verbesserung der Röhrengute durch Vergrößerung der Steilheit mit Hilfe eines Raumladegitters, das zwischen Steuergitter und Kathode angebracht wurde, erreicht wird. Die vollständige theoretische wie technische Durchbildung solcher Rohre erfolgte jedoch ebenfalls erst durch SCHOTTKY (l. c.). Bei Besprechung der Elektronenbewegung im Vakuum (Teil I, Kap. 10) ist gezeigt worden, daß beim Fehlen der Raumladung der Stromübergang zwischen zwei Elektroden nach dem Anlaufstromgesetz mit bedeutend größerer Steilheit als bei Raumladung erfolgt. Es lag also nahe, durch Verwendung eines zwischen Kathode und Steuergitter angebrachten und genügend hoch positiv geladenen Hilfsgitters die Raumladung zu überwinden, so daß immer der volle Sättigungsstrom von der Kathode fortgeht und sich je nach den Spannungszuständen auf Raumladegitter und Anode und Steuergitter verteilt. Solange das Steuergitter genügend feinmaschig und dünndrähtig ist, lassen sich auch hier Anode und Steuergitter in erster

[1]) A. W. HULL und N. H. WILLIAMS, Phys. Rev. 27, 433. 1926.
[2]) J. LANGMUIR, D. R. P. 239539, 29. 10. 1913.

Annäherung durch eine massive an der Stelle des Steuergitters liegende Elektrode ersetzen, welche die Steuerspannung $E_{st} = E_g + D \cdot E_a$ besitzt[1]). Da E_{st} immer kleiner ist als die Spannung des Raumladenetzes, durchlaufen also die Elektronen zwischen dem Raumladegitter und der Ersatzelektrode ein verzögerndes Feld. Falls nun durch zu große Stromdichte in diesem Raum keine erneute sekundäre Raumladung auftritt, wird dann der Stromübergang zu dieser Ersatzelektrode tatsächlich durch das Anlaufstromgesetz beherrscht, so daß der Anstieg dieses Stromes, der wegen der negativen Vorspannung des Steuergitters dabei nur zur Anode fließt, innerhalb eines Gebietes von ungefähr 1 Volt erfolgen muß. In Wirklichkeit kann allerdings wegen des Spannungsabfalles längs des Heizdrahtes die volle Steilheit der Anlaufstromkurve nicht erreicht werden, sondern die meßbare Kurve verbreitert sich angenähert um den Betrag der Heizspannung.

Da die Elektronen, auch wenn sie nicht zur Anode gelangen können, zum größten Teil durch die Maschen des Raumladegitters hindurchfliegen, umkehren und dann erst zu letzterem gelangen, bildet sich allerdings vor allem bei größeren Emissionsströmen doch zumeist eine sekundäre Raumladung zwischen den beiden Gittern aus, so daß die Verhältnisse in diesen Röhren sehr kompliziert werden und eine genaue Theorie kaum möglich ist. Unter Umständen kann allerdings gerade diese sekundäre Raumladung eine bedeutende Versteilerung der Kennlinien bewirken. Von SCHOTTKY ist unter gewissen Voraussetzungen, z. B. Fehlen der sekundären Raumladung, eine angenäherte Theorie vor allem zur Bestimmung der günstigsten Durchgriffe durchgeführt worden. Eine Berechnung der Durchgrffie von Doppelgitteranordnungen ist von SCHIRMANN[2]) ausgeführt worden.

Die Röhren mit Raumladegitter besitzen ebenfalls ca. die zehnfache Güte, wie Eingitterröhren, haben jedoch wegen der größeren Steilheit, die bei großen Emissionsströmen bis zu 7 m Amp/Volt betragen kann, gegenüber den Röhren mit Anodenschutznetz den Vorzug, sehr geringen inneren Widerstandes.

Kommt es in einzelnen Fällen auf eine besonders große Verstärkung mit einem Rohre an, so läßt sich schließlich die Röhrengüte noch weiter steigern, indem neben dem Steuergitter sowohl ein Raumladegitter wie ein Anodenschutznetz angebracht wird. Ein solches Rohr besitzt neben der vergrößerten Steilheit auch noch eine sehr geringe

[1]) Bei den praktischen Röhrenausführungen sind allerdings diese Bedingungen für die Dimensionierung nur sehr mangelhaft erfüllt, so daß bei diesen die Verhältnisse bedeutend komplizierter sind.

[2]) M. A. SCHIRMANN, Arch. f. Elektrot. 8, 441, 1920.

Anodenrückwirkung. Trotzdem diese Anordnung eine bedeutende Verbesserung der Güte bringt, haben sich solche Rohre nur für Spezialfälle einbürgern können, da sie sowohl in der Herstellung wie im Gebrauch verhältnismäßig kompliziert sind, so daß es meistens einfacher ist, an Stelle eines solchen Rohres zwei Eingitterrohre in Kaskadenschaltung zu verwenden.

Zweites Kapitel.

Die Elektronenröhren als Verstärker.

§ 1. Der Verstärkungsgrad.

a) Definition und Berechnung des Verstärkungsgrades. Die Angabe der in dem vorigen Paragraphen behandelten Röhrengüte allein ist jedoch noch nicht ausreichend zur Definition eines Verstärkers, sondern es entsteht die Frage nach der absoluten Größe der Energie- oder der Spannungsverstärkung, die sich mit dem betreffenden Rohr in einer gegebenen Schaltung erreichen läßt.

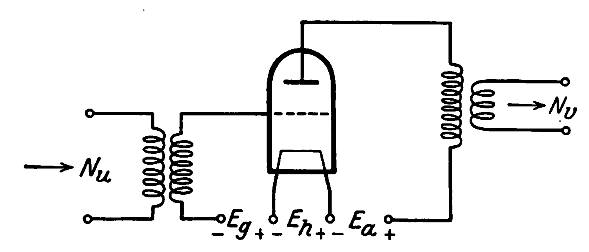


Fig. 105. Prinzipielle Verstärkerschaltung.

In Fig. 105 ist eine Verstärkerschaltung mit Transformatoren und einem Rohr dargestellt. Die Transformatoren lassen sich auch durch andere Schaltelemente, wie abgestimmte Kreise, Widerstände oder dergleichen ersetzzn. Die Spannungsschwankungen, die dem Gitter über den Eingangstransformator zugeführt werden, rufen im Ausgangstransformator auf der Anodenseite verstärkte Spannungsschwankungen hervor. Der Röhre kann Energie entnommen werden, die bei Anpassung an den inneren Widerstand des Rohres durch Gleichung (156) gegeben ist. Würde nun als Anfangsleistung diejenige Leistung bezeichnet werden, die dem Gitter der Röhre zugeführt wird, so wäre wegen des verschwindenden Gitterstromes bei negativer Gittervorspannung der Verstärkungsgrad der Röhre, das ist das Verhältnis der abgegebenen zur zugeführten Leistung, fast unendlich groß. Bei dieser Definition würde die Endleistung der Röhre zu einer Größe in Be-

ziehung gesetzt werden, die unter den tatsächlichen Verhältnissen gar keine Rolle spielt. Da jedoch bei den allermeisten Schaltungen dem Gitter die erforderliche Spannung durch ein Übertragungsglied zugeführt wird, ist infolge dessen Eigenverlusten die tatsächlich verbrauchte Eingangsleistung bedeutend größer als die Gitterleistung, so daß neben der Güte der Röhre in gleichem Maße die Güte der Schaltung speziell dieser Übertragungsglieder von Wichtigkeit ist. Nach Barkhausen[1]) wird daher als Leistungsverstärkungsgrad das Verhältnis der auf der Anodenseite abgeführten (verstärkten) Leistung N_v zu der dem Gitterübertragungsglied zugeführten (unverstärkten) Leistung N_u bezeichnet. Im allgemeinen ist es jedoch üblicher, mit der Wurzel aus dieser Größe zu rechnen, die als linearer Verstärkungsgrad schlechthin und mit

$$W = \sqrt{\frac{N_v}{N_u}} \tag{160a}$$

bezeichnet wird.

Auch diese Definition des Verstärkungsgrades wird jedoch noch nicht immer die gewünschte Größe ergeben, denn die Verluste des Eingangsübertragers spielen oft eine bedeutend geringere Rolle als seine Anpassung an die Energiequelle. In solchen Fällen muß auch die Güte der Anpassung mit in den Verstärkungsgrad einbezogen werden, indem dieser nach Schottky definiert wird als das Verhältnis der bei dem gegebenen Gitterkreis und günstigster Anpassung der Anodenseite vom Rohr abgebbaren verstärkten Leistung $N_{v\,max}$ zur Eingangs-Leistung $N_{u\,max}$, die der primären Energiequelle bei günstigster Anpassung entnommen werden kann. Es gilt also

$$W = \sqrt{\frac{N_{v\,max}}{N_{u\,max}}}, \tag{160b}$$

so daß sich eine schlechte Anpassung an die Eingangsleitung in einer Verminderung des Verstärkungsgrades ausdrückt.

Von Barkhausen ist durch Einsetzen der Ausdrücke für die einzelnen Leistungen eine weitere Zerlegung des Verstärkungsgrades ausgeführt worden. Die maximal zu erhaltende verstärkte Leistung wurde durch Gleichung (156) gegeben. Berücksichtigen wir noch den Wirkungsgrad η_a des Anodentransformators, so ist bei günstigster Anpassung

$$N_{v\,max} = \eta_a \frac{\mathfrak{E}_g^2 S}{4 D}$$

[1]) H. Barkhausen, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 14, 27. 1919.

($\mathfrak{E}_g$ = Effektivwert der Gitterwechselspannung). Aber auch die unverstärkte Leistung läßt sich durch die Gitterspannung ausdrücken. Unter Berücksichtigung des Wirkungsgrades η_g des Gittertransformators (in η_g soll bei Definition von W nach (160b) auch die Güte der Anpassung enthalten sein) ist

$$\eta_g N_u = \frac{\mathfrak{E}_g^2}{\mathfrak{R}_g}$$

wobei $\mathfrak{R}_g$ den wirksamen Gitterwiderstand, d. h. den Widerstand zwischen Gitter und Kathode unter Berücksichtigung aller parallel liegender Schaltelemente (Kapazitäten, Induktivitäten und dergleichen) bedeutet. Nach BARKHAUSEN läßt sich daher für den Verstärkungsgrad schreiben:

$$W = \frac{1}{2} \sqrt{\eta_a \eta_g} \sqrt{\frac{S}{D}} \sqrt{\mathfrak{R}_g}. \tag{161}$$

Wir sehen, daß die Verstärkung einer bestimmten Schaltung außer

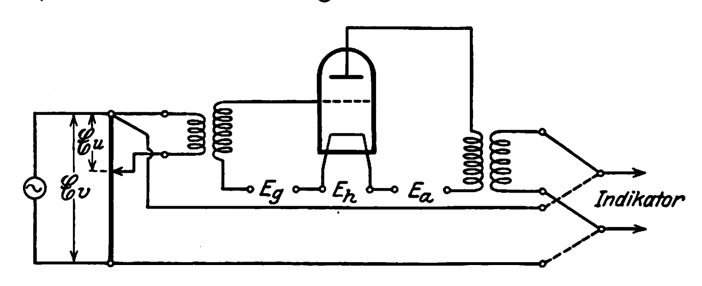


Fig. 106. Schaltung zur Messung der Spannungsverstärkung.

von der Güte der Röhre noch wesentlich von der Größe des wirksamen Gitterwiderstandes abhängt, worauf später bei Besprechung der Hochfrequenzverstärker nochmals eingegangen werden muß (Kap. 2, § 2c).

Bei gewissen Anordnungen, bei denen der Verbraucher nur auf Spannungen anspricht und Leistungen von untergeordneter Bedeutungen sind, kommt es jedoch mehr auf eine Kenntnis des Spannungsverstärkungsgrades an, der im allgemeinen mit

$$V = \frac{\mathfrak{E}_v}{\mathfrak{E}_u} \tag{162}$$

bezeichnet wird, wobei $\mathfrak{E}_v$ die verstärkte Wechselspannung am Ausgang und $\mathfrak{E}_u$ die Wechselspannung am Eingang bedeutet

b) Experimentelle Bestimmung des Verstärkungsgrades. Verhältnismäßig einfach sind Messungen des Verstärkungsgrades bei Nieder- oder Tonfrequenzen auszuführen. So kann z. B. der Spannungsverstärkungsgrad in der Schaltung nach Fig. 106 bestimmt werden.

Die unverstärkte Spannung $\mathfrak{E}_u$, die über einen Transformator oder auch direkt an das Gitter gelegt wird, wird mit Hilfe des Brückenabzweiges solange verändert, bis die Wechselspannung auf der Anodenseite des Rohres, z. B. auf der Sekundärseite des Ausgangstransformators oder an einem Widerstand, der direkt in den Anodenkreis eingeschaltet wird, gleich der gesamten Brückenspannung ist. Spannungsgleichheit wird dabei mit einem Röhrenvoltmeter, einem hochohmigen Telephon oder einem anderen spannungsempfindlichen Indikator festgestellt. Ist der Brückenwiderstand klein gegen den Eingangs- und Indikatorwiderstand, so ist die Spannungsverstärkung direkt gleich dem Verhältnis der gesamten Brückenlänge zur Länge des Gitterabzweiges. Bei Widerstandsverstärkern (siehe da), bei denen die zu verstärkende Spannung dem Gitter ohne Übertrager zugeführt und die verstärkte Spannung direkt von einem Widerstand im Anodenkreis

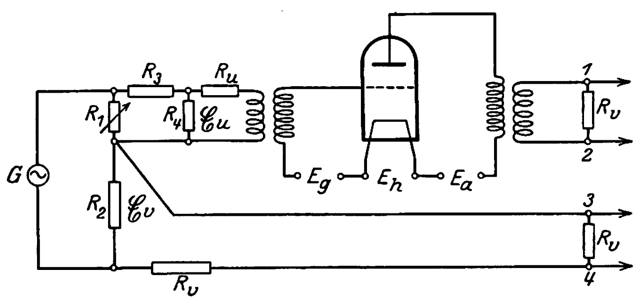


Fig. 107. Schaltung zur Messung der Leistungsverstärkung.

abgenommen wird, läßt sich in dieser Schaltung unmittelbar die betriebmäßige Verstärkung ermitteln. Für andere Verstärkertypen mit Übertragern besitzen jedoch die so gemessenen Zahlenwerte im allgemeinen keine absolute Bedeutung. Denn durch Vergrößerung des Übersetzungsverhältnisses des Eingangs- oder Ausgangstransformators kann der so bestimmte Spannungsverstärkungsgrad fast beliebig verändert werden, während der Leistungsverstärkungsgrad, der in diesen Fällen maßgebend für die Güte der Verstärkung ist, bei entsprechender Anpassung des Eingangs- bzw. Verbrauchskreises immer angenähert konstant bleibt. Diese Schaltung ist jedoch sehr bequem in allen Fällen, in denen es nicht auf absolute Ergebnisse ankommt, also z. B. bei der Untersuchung der Verstärkung als Funktion des Arbeitspunktes der Röhre oder der Frequenzabhängigkeit der Verstärkung zwecks Prüfung einzelner Übertragungsglieder.

Bei der Messung des Leistungsverstärkungsgrades muß immer entsprechend der früheren Definition sowohl auf der Eingangs- wie Aus-



gangsseite die Anpassung berücksichtigt werden. Fig. 107 zeigt eine für die Untersuchung von Transformatorverstärkern übliche Schaltung. G ist ein Röhrengenerator veränderlicher Frequenz, der durch die Widerstände R_1 und R_2, die klein gegen R_v und R_u sein müssen, praktisch den gleichen Strom hindurchschickt. Um auch große Verstärkungen messen zu können, wird die Spannung an R_1 durch die Widerstände R_3 und R_4 nochmals geteilt, ehe sie dem Gitter bzw. dem Gittertransformator über den Vorschaltwiderstand R_u zugeführt wird. Dabei muß $(R_u + R_4)$ dem Widerstand der Energiequelle entsprechen, die im Betrieb an den Verstärker angeschlossen werden soll. Ebenso muß auch die Ausgangsseite des Anodentransformators mit einem dem Verbraucher entsprechenden Ausgangswiderstand R_v belastet sein. Wird nun der Widerstand R_1 oder auch R_3 so einreguliert, daß die Spannung zwischen den Punkten 1, 2 und 3, 4 gleich ist (als Indikator wird am besten ein Röhrenvoltmeter benutzt), so läßt sich für den Leistungsverstärkungsgrad schreiben:

$$W = \sqrt{\frac{N_v}{N_u}} = \frac{\mathfrak{E}_v}{\mathfrak{E}_u}\sqrt{\frac{R_u + R_4}{R_v}}$$

und da $\frac{\mathfrak{E}_v}{\mathfrak{E}_u} = \frac{R_2(R_1 + R_3 + R_4)}{R_1 \cdot R_4}$ ist,

$$W = \frac{R_2(R_1 + R_3 + R_4)}{R_1 \cdot R_4} \tag{164}$$

Bei dieser Messung drücken sich also Fehler in der Anpassung der Eingangs- oder Ausgangstransformatoren tatsächlich in einer Verringerung des Verstärkungsgrades aus[1]).

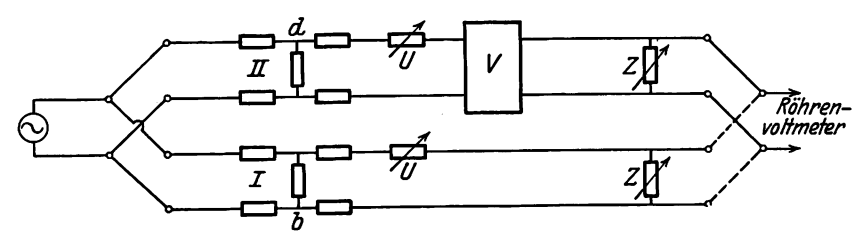


Fig. 108. Messung des Verstärkungsgrades von Zwischenverstärkern.

Besondere Methoden der Verstärkungsgradmessung haben sich bei der Untersuchung der Zwischenverstärker für Fernsprechkabel ausgebildet[2]). Es ist dabei üblicher, nicht den Verstärkungsgrad, sondern

[1]) Siehe auch: Fr. Gabriel, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 30, 95 und 123. 1927

[2]) H. Schulz, Telegr.- und Fernsprechtechn. 1925, S. 185 und W. Wolff, E. T. Z. 47, 1156. 1926.

dessen natürlichen Logarithmus anzugeben, da dieser der Dämpfung entspricht, die der Verstärker gerade kompensieren kann. Die Bestimmung dieser Dämpfung erfolgt nach Fig. 108 mit Hilfe von veränderlichen Dämpfungsgliedern (H-Gliedern). Durch Strom- oder Spannungsmessung wird die Leistung bestimmt, die vom betreffenden Generator durch ein vorgeschaltetes Dämpfungsglied I mit der Dämpfung b direkt an den Verbraucher Z, der einen der Charakteristik dieses Dämpfungsgliedes entsprechenden Widerstand besitzt, geliefert wird, und ebenso die Leistung, die durch eine Reihenschaltung von Dämpfungsglied II mit der Dämpfung d und Verstärker V an einen gleichen Verbraucher Z geliefert wird. Sind beide Leistungen gleich, so ist die Verstärkung von V, die auch als negative Dämpfung aufgefaßt werden kann, gleich (d — b). Durch die beiden veränderlichen Widerstände U können bei Frequenzvariationen etwaige Änderungen der Kabelcharakteristik berücksichtigt werden.

Die Schaltungen nach Fig. 106 und 107 sind jedoch in der angegebenen Art nur für Nieder- und Tonfrequenzmessungen geeignet, aber nicht mehr für Hochfrequenzmessungen, die wegen der unvermeidlichen kapazitiven Nebenschlüsse aller Meßwiderstände bedeutend größere Schwierigkeiten bereiten. Im Prinzip läßt sich wohl auch bei letzterer Aufgabe eine Schaltung nach Fig. 107 verwenden, wenn die Ohmsche Spannungsteilung durch eine kapazitive Spannungsteilung mit Hilfe zweier Drehkondensatoren ersetzt wird. Entsprechend der Schaltung der Hochfrequenzverstärker (s. d.) wird dann die unverstärkte Spannung dem Gitter direkt zugeführt und die verstärkte Spannung am Schaltelement im Anodenkreis (Ohmscher Widerstand, Drosselspule oder abgestimmter Kreis) durch einen beliebigen Spannungsindikator (Röhrenvoltmeter, Detektor und Galvanometer) gemessen. Weit genauer wird jedoch die Verstärkung bestimmt, indem mit Hilfe eines ebensolchen Spannungsindikators, der ungeeicht sein kann, zuerst die Eingangsspannung am Gitter gemessen und diese darauf soweit im bekannten Verhältnis geschwächt wird, bis derselbe Indikator auf der Anodenseite den gleichen Spannungswert anzeigt. Von Bley[1]) wurde dabei zur Variation der Eingangsspannung ein Transformator benutzt, der aus zwei gegeneinander verschiebbaren Zylinderspulen mit geeichter Kopplung bestand und sich bis zu einer Frequenz von ca. $5 \cdot 10^5$ Hertz als brauchbar herausstellte. Besser haben sich jedoch dazu kapazitiv gegeneinander abgeschirmte Schwenkspulen bewährt, die sich weitgehender entkoppeln lassen. Die Primärspannung dieses

[1]) A. Bley, Arch. f. Elektrot., 12, 124, 1923.



Transformators wird durch Abgreifen von einem rein Ohmschen Widerstand, durch den ein bekannter Strom hindurchfließt, gewonnen. Bei sorgfältigem Aufbau der ganzen Anordnung — Sender im Blechgehäuse, ebenso alle Schwingungskreise, Transformatoren und dergleichen mit Cu-Blech gekapselt, Leitungen in Bleikabeln verlegt und alle Schutzgehäuse gut geerdet — lassen sich so noch sehr hohe Verstärkungsgrade bis zu ca. $3 \cdot 10^6$ Hertz genau bestimmen. Eine nähere Beschreibung einer solchen Anordnung sowie ihrer Eichung siehe bei KLOTZ[1]).

Bei noch kürzeren Wellen scheint sich eine von HULL und WILLIAMS[2]) entwickelte Methode besser zu bewähren. Bei dieser wird die Hochfrequenzeingangsspannung durch Abgreifen von einem bekannten rein induktiven Widerstand, der von einem ebenfalls bekannten Strom der betreffenden Frequenz durchflossen wird, erzeugt. Der induktive Widerstand besteht aus zwei konzentrischen Röhren, von denen das Innere (Radius r) für den Strom als Hinleitung, das äußere (Radius R) als Rückleitung dient (s. Fig. 109). Ist die Abschlußscheibe der beiden Rohre gut eingelötet, so kann sie direkt als ein Pol der Spannungsquelle benutzt werden. Die Induktivität eines solchen Rohrsystems ist pro cm

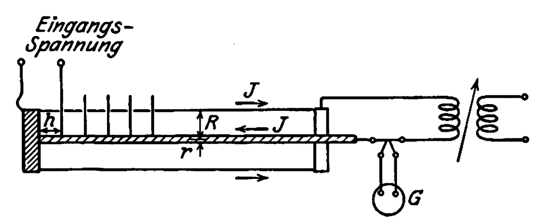


Fig. 109. Induktiver Widerstand zur Messung des Verstärkungsgrades bei Hochfrequenz.

$$L = 2 \ln \frac{R}{r}$$

oder

$$L = 0{,}00460 \cdot 10^{-6} \log \frac{R}{r} \, \text{Hy/cm}.$$

Durch Verändern der Stromstärke, der Länge des Abzweiges und der Durchmesser der Rohre lassen sich so bis auf ca. 1 % genau bekannte und in weiten Grenzen veränderliche Hochfrequenzspannungen bis herab zu 5 μ-Volt herstellen. HULL und WILLIAMS bestimmten mit dieser Anordnung Verstärkungsgrade bis zu Frequenzen von 10^7 Hertz.

---

1) E. KLOTZ, Telefunken-Ztg. 8, 54. 1927.

2) A. W. HULL und N. H. WILLIAMS, Phys. Rev. 25, 147. 1925 und 27, 439. 1926.

§ 2. Verstärkerschaltungen ohne Rückkopplung.

a) Transformatorverstärker. Die Anforderungen, die an die meisten Verstärker gestellt werden, übersteigen jedoch bei weitem die mit einem Rohr erreichbaren Verstärkungen. Oftmals werden bis zu 10000fache und auch noch größere Leistungsverstärkungen verlangt. Daher machen sich fast immer Kaskadenschaltungen von mehreren Rohren notwendig, wobei die einzelnen Rohre zur Erreichung maximaler Verstärkung durch Übertragungsglieder miteinander verbunden sein müssen. In vielen Fällen werden dabei Transformatoren mit oder ohne Eisen zur Übertragung verwendet, welche die günstigste Verwertung der

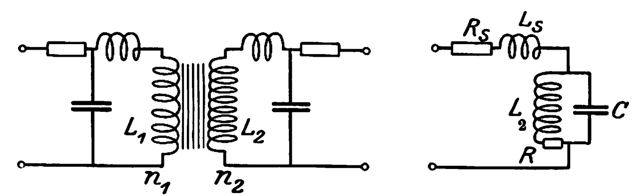


Fig. 110. Ersatzschema eines Transformators.

zur Verfügung stehenden Energie gestatten. Es sollen hier zuerst die normalen Niederfrequenz-Transformatorverstärker behandelt werden.

Der Diskussion der Zusammenschaltung von Transformator und Röhre müssen jedoch einige allgemeine Betrachtungen über die Transformatoren vorweggenommen werden. Normalerweise kommt es bei den Transformatoren der Fernsprechtechnik hauptsächlich auf eine Geringhaltung der Streuung und der Verluste an, während die Kapazitäten der Wicklungen nur eine untergeordnete Rolle spielen, da diese selten so hohe Windungszahlen besitzen, daß die Resonanzfrequenz zwischen ihrer Selbstinduktion und Eigenkapazität im Bereiche der Betriebs-Frequenzen liegt. Ist dies doch der Fall, so wirp diese Resonanz durch die Energieentnahme des Belastungswiderstandes meist genügend stark gedämpft. Bei den Verstärkertransformatoren liegen jedoch die Verhältnisse bedeutend ungünstiger, da diese — insbesondere die Gittertransformatoren —außerordentlich hohe Windungs. zahlen besitzen, ohne durch einen äußeren Widerstand belastet zu sein

In seiner Wirkung läßt sich ein Transformator genügend genau durch das Schema von Fig. 110 ersetzen, wobei es prinzipiell gleichgültig ist, ob die Verhältnisse der Sekundärseite (Windungszahl n_2) auf die Primärseite (Windungszahl n_1) reduziert werden oder umgekehrt[1]).

[1]) Eine sehr eingehende Diskussion der Fernsprechtransformatoren und ihrer Verwendung im Verstärker siehe bei H. Rukop, Telefunken-Zeitung 9, Nr. 48/49, S. 10, 1928.

Beziehen wir alle Betrachtungen auf die Sekundärseite (wegen der späteren Anwendung auf die Gittertransformatoren ist diese Darstellung hier geeigneter), so bedeuten im Ersatzschema 110 L_2 und R die Induktivität der Sekundärwicklung bzw. deren Ohmschen Widerstand, der alle Eisenverluste, Kupferverluste usw. auch der Primärseite enthält, L_s und R_s die Streuinduktivität und deren Widerstand und C die Transformatorkapazität, die wiederum aus der Kapazität der Sekundärseite und der mit $\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2$ multiplizierten Primärkapazität gebildet wird. Schon ohne Rechnung läßt sich aus diesem Ersatzschema erkennen, daß der Transformator zwei Resonanzlagen besitzen muß, die durch das Zusammenwirken der Induktivitäten L_2 und L_s mit der Kapazität C entstehen. Die eine der beiden Resonanzen (bei guten Transformatoren mit geringer Streuung immer die mit der tieferen Frequenz) entsteht durch Parallelschaltung von L_2 und C, Resonanzfrequenz $\omega = \frac{1}{\sqrt{L_2 C}}$, die andere durch Reihenschaltung von L_s und C, Resonanzfrequenz $\omega_s = \frac{1}{\sqrt{L_s C}}$. Für die Eignung des Übertragers in einer Verstärkerschaltung ist nun von besonderer Wichtigkeit die Frequenzabhängigkeit sowohl seines Scheinwiderstandes wie des Übersetzungsverhältnisses, d. h. des Verhältnisses zwischen Primär- und Sekundärspannung, das in dem Ersatzschema dem Verhältnis der mit $\frac{n_1}{n_2}$ multiplizierten Gesamtspannung zur Spannung am Kondensator C entspricht. Bei tiefen Frequenzen ist das Übersetzungsverhältnis bei Vernachlässigung der Streuung mit guter Annäherung gleich dem Verhältnis der Windungszahlen und der Scheinwiderstand gleich dem induktiven Widerstand von L_2. Bei ganz niedrigen Frequenzen muß auch R berücksichtigt werden; dann ist der Scheinwiderstand angenähert gleich $\sqrt{R^2 + \omega^2 L_2^2}$. Mit Annäherung an die Resonanzfrequenz ω (Parallelresonanz) bleibt zwar das Übersetzungsverhältnis konstant, jedoch nimmt der Scheinwiderstand durch die Resonanzwirkung zu, erreicht bei ω ein Maximum, um darauf wieder kleiner zu werden. Bei noch weiterer Steigerung der Frequenz durchläuft er infolge der Serienresonanz von L_s und C ein Minimum mit einem Absolutwert gleich dem Verlustwiderstand R_s. Während jedoch das Übersetzungsverhältnis durch die Parallel-Resonanz von L_2 und C nicht beeinflußt wurde, nimmt es bei der zweiten Resonanz im gleichen Maße zu, wie der Scheinwiderstand abnimmt und erreicht bei ω_s ein Maximum, dessen Absolutbetrag durch die Resonanzschärfe der Serienresonanz

gegeben ist und bedeutend größer sein kann, als dem Verhältnis der Windungszahl entspricht[1]).

Fig. 111 zeigt die Schaltung eines Transformatorverstärkers mit drei Röhren. Dabei werden prinzipiell drei Typen von Übertragern: Eingangs-, Zwischen- und Ausgangsübertrager benötigt. Da die ersteren beiden Typen auf das Gitter von Verstärkerröhren arbeiten und daher nach gleichen Gesichtspunkten dimensioniert sein müssen, sollen sie in folgendem kurz als Gittertransformatoren bezeichnet werden.

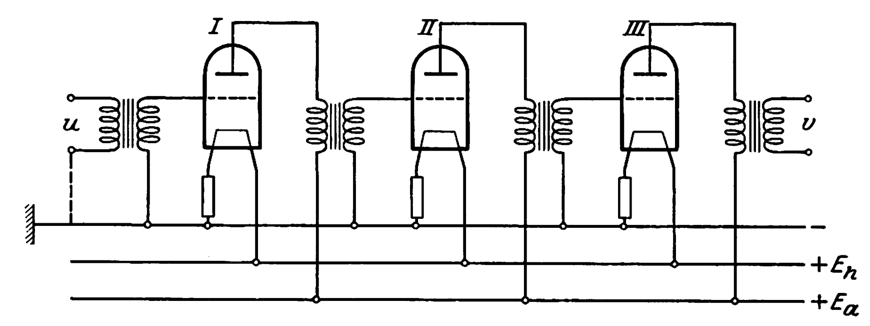


Fig. 111. Drei-Röhren-Transformatorverstärker.

Die Aufgabe der Ausgangstransformatoren ist es, den Verbrauchskreis (Widerstand R_v) an den inneren Widerstand R_i der Röhre anzupassen, wobei diese Anpassung für den ganzen zu übertragenden Frequenzbereich, der bei guten Verstärkeranlagen die Frequenzen ungefähr zwischen 25 bis 10000 Hertz umfassen soll, gleich sein muß. Letztere Forderung bedeutet aber, daß das Verhältnis zwischen primärseitiger (durch die Röhre gegebener) EMK und sekundärer Klemmenspannung innerhalb dieser Grenzen unabhängig von der Frequenz sein soll. Das Übersetzungsverhältnis $ü = \frac{n_1}{n_2}$ ergibt sich dabei nach den bekannten Anpassungsgesetzen zu $ü = \sqrt{\frac{R_i}{R_v}}$ während der Absolutbetrag der Windungen dadurch festgelegt ist, daß der Widerstand jeder Wicklung bei der niedrigsten wesentlich ungeschwächt zu übertragenden Frequenz in der Größenordnung des zugehörigen äußeren Widerstands liegen soll.

---

[1]) Näheres über die Eigenschaften der Verstärkertransformatoren, vor allem deren mathematische Behandlung, siehe bei: R. Holm, Arch. f. Elektrot., 6, 113. 1917 und 8, 371. 1920; K. Mühlbrett, Arch. f. Elektrot. 9, 365. 1920; L. Müller, Arch. f. Elektrot. 16, 219. 1926; L. Müller und M. v. Ardenne, Transformatorenverstärker, Berlin 1924; sowie H. Rukop, Telef.Zeitg. 9, Nr. 48/49, S. 10, 1928.

Praktisch wählt man daher auch die Windungszahlen so groß, daß für die unterste Frequenz (z. B. 25 Hertz) $\omega L_1 \approx R_i$ wird (H. Rukop, l. c.). Für die Übertragung der höheren Frequenzen ergibt sich jedoch durch diese großen Windungszahlen wegen der unvermeidlichen Streuinduktivität der Transformatoren eine erhebliche Schwierigkeit. Denn diese wirkt für den Verbraucher wie ein Vorschaltwiderstand, der für die höheren Frequenzen schon bei nur einigen Prozent Streuung bereits die Größenordnung des Belastungswiderstandes selbst erreichen und damit ein mit der Frequenz rasch zunehmendes Absinken der Klemmenspannung verursachen kann. Gute Ausgangstransformatoren dürfen daher nur eine ganz geringe Streuung besitzen. Praktisch läßt sich diese allerdings kaum unter 0,3—0,6 % erniedrigen (Rukop). Zur Verringerung des Einflusses der Streuinduktivität ist es nach Rukop (l. c.) vorteilhaft, das Übersetzungsverhältnis ü nur ca. ½ bis ¼ so groß zu machen, wie es an sich zur Erreichung der günstigsten Anpassung notwendig wäre.

Wegen der Dämpfung durch den Belastungswiderstand spielt bei den Ausgangstransformatoren die Kapazität der Wicklungen im allgemeinen noch keine beachtliche Rolle. Anders bei den Gittertransformatoren. Die primären Windungszahlen sind zwar auch da durch die Anpassung an den Widerstand der Energiequelle bzw. durch den inneren Widerstand des vorhergehenden Rohres gegeben, während die Sekundärseite, die ja bei genügend negativ vorgespanntem Gitter durch keinen äußeren Widerstand belastet ist, an sich zur Erzielung einer möglichst hohen Gitterspannung soviel Windungen, wie praktisch überhaupt durchführbar ist, haben sollte. Der Höhe der Windungszahlen ist jedoch durch die geschilderte Resonanzwirkung zwischen Kapazität und Selbstinduktion des Transformators eine obere Grenze gesetzt, vor allem da die Belastungskapazität des Transformators wegen der scheinbaren Kapazität zwischen Gitter-Kathode (näheres hierüber Kap. 2, § 5a) wesentlich größer als die Eigenkapazität des Transformators ist. Im allgemeinen wird man die Windungszahl der Sekundärseite so wählen, daß die Resonanzfrequenz ω im Gebiete der mittleren Sprachfrequenzen bei ca. 1000 Hertz liegt. Da sich jedoch dann, wie wir bereits sahen, der Scheinwiderstand der Sekundärseite und damit auch der übertragene Widerstand der Primärseite außerordentlich stark mit der Frequenz ändert, ist es als Folge dieser Resonanz unmöglich, einen Gittertransformator über einen größeren Frequenzbereich richtig an das vorhergehende Rohr anzupassen, wie es zur Erreichung der maximal möglichen Verstärkung nach den früheren Überlegungen notwendig wäre. Die richtige Anpassung ist nurmehr für eine einzige Frequenz möglich,

und die Verstärkung der Anordnung wird frequenzabhängig. Ist z. B. die richtige Anpassung bei der Resonanzfrequenz ω vorhanden, so zeigt die Verstärkung die gleiche Resonanzkurve wie bei Hochfrequenzverstärkern mit abgestimmten Kreisen (siehe dieses Kap., § 2c, Fig. 121, Kurve A).

Von einem guten Niederfrequenzverstärker wird jedoch eine völlig gleichmäßige Verstärkung über einen größeren Frequenzbereich z. B. zwischen 40 und 10000 Hertz verlangt, so daß unbedingt eine Dämpfung dieser Resonanz erreicht werden muß. Im Prinzip läßt sich diese durch Belastung der Sekundärseite mit einem Ohmschen Widerstand erreichen, wie es z. B. bei Hochfrequenzverstärkern z. T. getan wird. Jedoch ist dadurch nur eine Verflachung der Resonanzkurve, aber nicht die geforderte gleichmäßige Verstärkung über einen größeren Frequenzbereich zu erzielen. Es muß hierzu vielmehr die sog. „Pseudodämpfung" (H. Rukop) angewendet werden, die darin besteht, daß man den Transformator für keine der zu verstärkenden Frequenzen anpaßt, sondern der Primärseite soviel Windungen gibt, daß der Transformatorwiderstand im ganzen erforderlichen Frequenzbereich (auch außerhalb der Resonanz) bedeutend größer ist als der innere Widerstand der Spannungsquelle.

Betrachten wir einen Resonanzkreis (Fig. 112), der an die Klemmen eines Wechselstromgenerators gelegt wird. Ist der innere Widerstand R_i des Generators bei allen Frequenzen klein gegen den Scheinwiderstand R_a des Resonanzkreises, so ist, unabhängig davon ob dieser sich in Resonanz befindet oder nicht, die Klemmenspannung des Generators immer angenähert gleich der EMK, während der Generatorstrom entsprechend der Resonanzschärfe des Kreises eine Resonanzkurve durchläuft. Ist dagegen der Generatorwiderstand größer als der Widerstand des Resonanzkreises, so bleibt der Generatorstrom bei einer Änderung der Frequenz fast unabhängig vom äußeren Scheinwiderstand und die Klemmenspannung am Resonanzkreis durchläuft die Resonanzkurve. Wir erkennen hieraus, daß die Klemmenspannung eines Generators um so weniger von der Größe des äußeren Widerstandes abhängt, je größer R_a im Verhältnis zu R_i gemacht wird. Auf einer Anwendung dieses Prinzips, das für alle Generatorkreise mit innerem und äußerem Widerstand gültig ist, beruht auch die „Pseudodämpfung". Es folgt daraus, daß bei Verstärkerschaltungen, bei denen die Röhre den Generator mit der EMK $\frac{e_g}{D}$

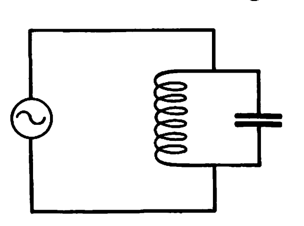


Fig. 112. Mit Resonanzkreis belasteter Generator.

und dem inneren Widerstand R_i darstellt, die Primärspannung am Zwischentransformator von der Frequenz unabhängig ist, wenn dessen Primärwiderstand nur genügend groß gemacht wird. Auch der Verstärkungsgrad bleibt dann wenigstens über einen gewissen Frequenzbereich konstant, da durch die Parallelresonanz ($L_2 \parallel C$) das Übersetzungsverhältnis, wie wir bereits sahen, nicht beeinflußt wird. Aus Fig. 121 (S. 391) ist die Wirkung der Pseudodämpfung zu erkennen, die natürlich genau wie für Niederfrequenz auch für Hochfrequenz (allerdings nur bei nicht zu hohen Frequenzen, solange noch Scheinwiderstände größer als die inneren Widerstände der Rohre hergestellt werden können) anwendbar ist. Kurven B und C zeigen die Verstärkung bei einer Erhöhung des Primärwiderstandes der Transformatoren; bei Kurve C war dieser im Resonanzfalle ca. 30 mal größr als R_i gemacht worden.

Die Bedingung, daß der Transformatorwiderstand groß gegen den inneren Widerstand des vorhergehenden Schaltelementes sein soll, läßt sich natürlich nicht für alle Frequenzen erfüllen. Vor allem bei Frequenzen oberhalb der Resonanzfrequenz ω macht sich in immer stärkerem Maße die Sekundärkapazität durch eine Verringerung des Transformatorwiderstandes bemerkbar. Diese Verringerung wird noch unterstützt durch die Serienresonanz zwischen Streuinduktivität und Sekundärkapazität. Da jedoch mit dieser Resonanz gleichzeitig eine Vergrößerung des Übersetzungsverhältnisses verbunden ist, kompensieren sich beide Einflüsse wenigstens zu einem Teil, und der Verstärkungsgrad nimmt erst oberhalb ω_s ab, wenn der Transformatorwiderstand bereits wesentlich unter den inneren Widerstand der Spannungsquelle gesunken ist. Um diesen Punkt zu möglichst hohen Frequenzen zu verschieben, ist es notwendig, auch die Gittertransformatoren mit möglichst geringer Streuung zu bauen.

Bei der Dimensionierung eines Gittertransformators für einen Telephonieverstärker, der in einem Bereich von 50—10000 Hertz eine gleichmäßige Verstärkung besitzen soll, sind also zusammengefaßt folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Die Windungszahl der Sekundärseite muß so hoch wie möglich gewählt werden, wobei (durch Unterteilung der Wicklung) die Eigenkapazität möglichst niedrig gehalten werden muß. Die obere Grenze der Windungszahl ist durch die Resonanz zwischen Sekundärinduktivität und Kapazität gegeben. — Letztere setzt sich aus der Eigenkapazität des Transformators und der Scheinkapazität zwischen Gitter — Kathode zusammen und beträgt bei guten Transformatoren ca. 100 bis 200 cm. Diese Resonanz soll im Bereich der mittleren Sprechfrequenzen ($\sim$ 1000 Hertz) liegen. Man kommt so auf Induktivitäten der Sekundärwicklung von 100

bis 200 Hy. Der primäre Widerstand des Transformators muß auch bei 50 Hertz noch genügend groß gegen den inneren Widerstand der Spannungsquelle, also meist des vorhergehenden Rohres sein. — Daraus ergeben sich Windungsverhältnisse $\frac{n_1}{n_2}$, in der Größe von 1 : 3 bis 1 : 5. Die Streuung des Transformators muß so klein sein, daß die gesamte Streuinduktivität mit der Sekundärkapazität erst bei ~ 10000 Hertz in Resonanz ist. Liegt z. B. die Parallelresonanz bei 1000 Hertz, so darf bei der angegebenen Dimensionierung der Sekundärwicklung die Streuung des Transformators also nur ca. 1 % betragen.

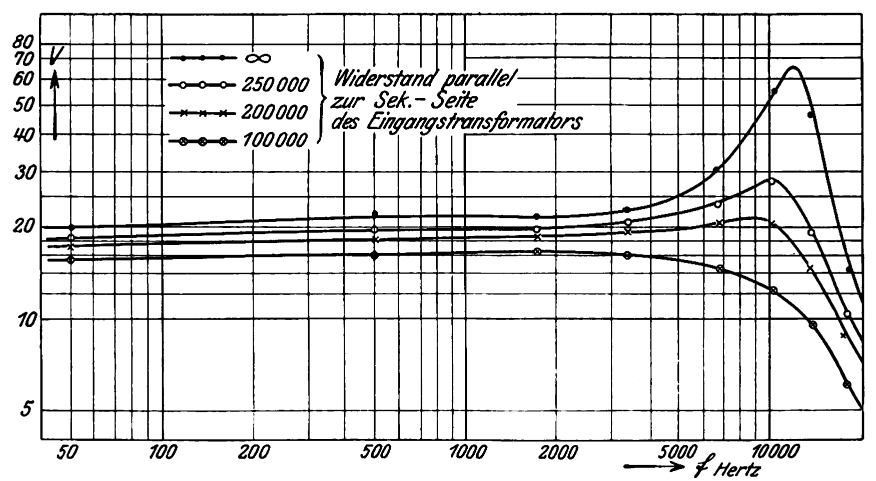


Fig. 113. Verstärkungsgrad eines richtig dimensionierten Transformatorverstärkers (mit künstlicher Dämpfung).

Fig. 113 zeigt den Verstärkungsgrad eines Verstärkers[1]) mit einem Rohr und einem Gittertransformator, der nach diesen Gesichtspunkten dimensioniert ist und auf der Sekundärseite durch Zusatzwiderstände gedämpft wurde. Der Anstieg bei 10000 Hertz ist eine Folge der Resonanz zwischen Streuinduktivität und Sekundärkapazität. Das Maximum ist um so höher, je geringer die Dämpfung der Sekundär-

[1]) Die Fig. 113 wurde vom Verstärkerlaboratorium der Telefunkengesellschaft zur Verfügung gestellt. Wie Rukop (l. c.) gezeigt hat, läßt sich ein ebensolches Resonanzmaximum, wie es durch die Serienresonanz bei hohen Periodenzahlen entsteht, auch bei ganz niedrigen Frequenzen (~ 50 Hertz) erreichen, wenn in Reihe mit dem Eingangstransformator ein Kondensator geschaltet wird, der mit dessen Primärinduktivität Resonanz ergibt. Durch diese beiden Resonanzmaxima läßt sich ein etwaiges an den Grenzen des Frequenzbereiches auftretendes Abfallen der Verstärkung, wie es durch Ausgangstransformatoren oder dgl. verursacht werden kann, kompensieren.

wicklung ist. Wie Fig. 121 zeigt, ist natürlich die Verstärkung, die sich bei Anwendung der Pseudodämpfung erreichen läßt, geringer als die maximal mögliche Verstärkung bei richtiger Anpassung (im Maximum der Kurve A von Fig. 121). Diese Verringerung des Verstärkungsgrades wird aber durch die Gleichmäßigkeit über den ganzen erforderlichen Frequenzbereich bei weitem kompensiert.

Zur Erfüllung der oben angeführten Bedingungen macht es sich notwendig die Gittertransformatoren mit einem verhältnismäßig großen Aufwand an Eisen zu bauen. Dabei darf jedoch stets nur bestes, weiches Eisen mit geringer Hysteresisfläche verwendet werden, um die Eisenverluste gering gegenüber der zu übertragenden Leistung zu halten. Bei der Berechnung der Transformatoren ist ferner noch zu beachten, daß deren magnetische Eigenschaften durch die Magnetisierung des Emissionsstromes besonders bei Hochleistungsröhren großer Emission nicht unwesentlich geändert werden können.

Im Gegensatz zu den normalen Niederfrequenzverstärkern, die immer eine vollkommen gleiche Verstärkung über den ganzen Frequenzbereich besitzen sollen, wird bei den Zwischenverstärkern für Fernsprechkabel eine frequenzabhängige Verstärkung ganz bewußt durch die soeben geschilderte Resonanzwirkung abgestimmter Übertragungsglieder hergestellt. Da die Kabeldämpfung in ziemlich starkem Maße mit der Frequenz zunimmt, tritt vor allem bei langen Kabelverbindungen eine starke Verzerrung der Sprache ein. Gibt man jedoch den Verstärkern, die in gewissen Abständen (ca. 100 bis 150 km) in die Leitung eingeschaltet werden, eine Verstärkerkurve, die mit der Frequenz im gleichen Maße zunimmt wie die Kabeldämpfung, so läßt sich eine Entzerrung und damit eine einwandfreie Sprachübertragung erreichen. Fig. 114 zeigt von Pohlmann[1]) aufgenommene Dämpfungs- und Verstärkerkurven, die sich in einem gewissen für gute Sprachübertragung ausreichenden Bereich vollkommen decken. Dieser Verlauf wird durch besondere Drossel-

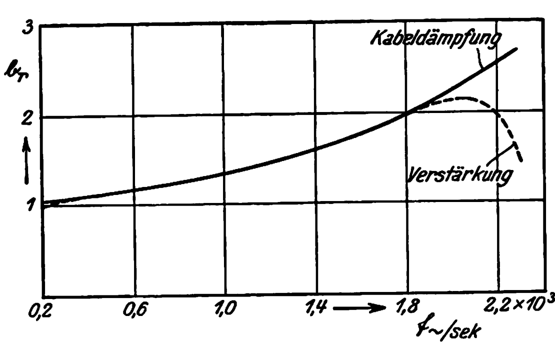


Fig. 114. Verstärkungsgrad eines Zwischenverstärkers als Funktion der Frequenz.

[1]) B. Pohlmann, E. N. T. 3, 87. 1926.

ketten oder Dämpfungsglieder erreicht, die hinter den Ausgangsüber tragern in den Verbraucherkreis eingeschaltet werden (s. Fig. 115). An die Zwischenverstärker werden außerdem noch weitere besondere Ansprüche gestellt, da sie die übermittelten Signale in beiden Richtungen verstärken sollen. Zur Vermeidung von Selbsterregung muß dabei eine Brückenschaltung entsprechend Fig. 115 verwendet werden, bei der es hauptsächlich auf die Symmetrie der ganzen Anordnung und die Genauigkeit der Leitungsnachbildungen ankommt[1]).

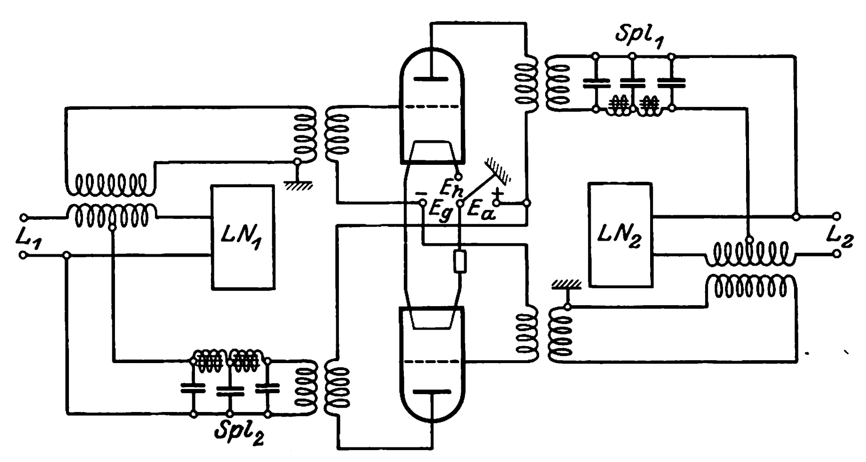


Fig. 115. Zweidraht-Zwischenverstärker.

b) Widerstandsverstärker. Trotzdem sich also mit den Transformatorverstärkern bei geeigneter Dimensionierung der Transformatoren eine von der Frequenz fast unabhängige Verstärkung erzielen läßt, werden doch die meisten Verstärker, an die besondere Ansprüche betreffend Verzerrungsfreiheit gestellt werden, wegen des einfacheren Aufbaues mit Widerstandskopplung zwischen den einzelnen Stufen hergestellt. Allerdings lassen sich im allgemeinen am Ein- und Ausgang die Transformatoren wegen der Anpassung an die Energiequelle und den Verbraucher doch nicht völlig vermeiden. Fig. 116 zeigt das Schaltbild eines reinen Widerstandsverstärkers. Bei diesem wird die Gitterwechselspannung direkt von einem Widerstand im Anodenkreis des vorhergehenden Rohres abgegriffen und dem Gitter über einen Kondensator C_g, der die positive Anodenspannung vom Gitter abhalten soll, zugeführt. Zur Festlegung des Gitterpotentials muß dieses noch durch einen

[1]) Näheres über Zwischenverstärker siehe z. B. bei F. Gehrts und K. Höpfner E. N. T. 3, 1. 1926 und B. Pohlmann und W. Deutschmann, E. N. T. 3, 8. 1.926,

hochohmigen Ableitewiderstand R_g mit dem Glühdraht direkt oder über eine Vorspannungsbatterie verbunden sein. Die gestellte Aufgabe lautet hier also nicht, der Röhre die maximale Leistung zu entnehmen, sondern mit einer gegebenen Gitterspannung am Anodenwiderstand möglichst große Spannungsschwankungen zu erzeugen. Sind alle Widerstände überwiegend ohmisch, so ist das Verhältnis dieser Spannungen weitgehend unabhängig von der Frequenz.

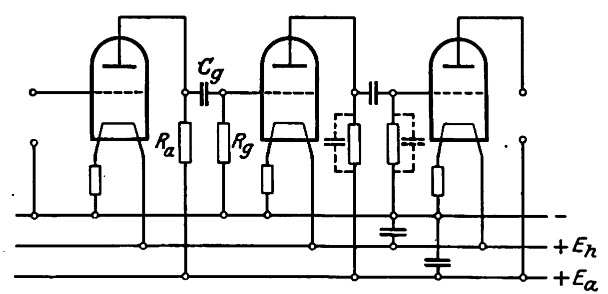


Fig. 116. Widerstandsverstärker mit Gitterkondensatoren.

In § 2 des vorhergehenden Kapitels wurde gezeigt, daß die Röhre auf der Anodenseite als ein Generator mit der EMK $\frac{e_g}{D}$ und dem inneren Widerstand R_i aufgefaßt werden kann. Liegt ein äußerer Widerstand R_a im Anodenkreis[1]), so kann daher für die Wechselspannung e_a geschrieben werden

$$e_a = \frac{e_g}{D} \frac{R_a}{R_i + R_a} \tag{165}$$

woraus sich der Spannungsverstärkungsgrad für Widerstandsverstärker zu

$$V = \frac{e_a}{e_g} = \frac{1}{D} \frac{R_a}{R_i + R_a} \tag{166}$$

ableitet. Die Verstärkung ist also um so größer, je kleiner D gemacht wird.

Man verwendet daher bei Widerstandsverstärkern Rohre mit ca. 3 bis 5% Durchgriff, geht sogar bis auf 1,5% herunter. Jedoch ist der Verringerung von D durch die damit verbundene Vergrößerung von R_i eine Grenze gesetzt, denn es kommt außer auf geringes D auch noch auf einen möglichst nahe an 1 liegenden Faktor $\frac{R_a}{R_i + R_a}$ an. Bei

[1]) Dieser soll in den folgenden Betrachtungen zunächst als rein ohmisch angesehen werden, was bei den meist verwendeten Widerstandsstäben bis zu ziemlich hohen Frequenzen auch mit hinreichender Genauigkeit zulässig ist.



einer gegebenen Batteriespannung ist nun wegen des Spannungsabfalles $J_a \cdot R_a$ mit einer Vergrößerung von R_a auch stets eine Verschiebung des Arbeitspunktes der Röhre und damit eine Vergrößerung von R_i verbunden, sobald dieser in den gekrümmten Teil der Kennlinie zu liegen kommt. Da aber diese Zunahme von R_i anfänglich nur gering ist, liegt der günstigste Wert von $\frac{R_a}{R_i + R_a}$ nicht im Gebiet der größten Steilheit, d. h. des geringsten inneren Widerstandes des Rohres, sondern im unteren gekrümmten Teil der Kennlinie, wo R_i bereits größer als der Minimumwert ist. In ähnlicher Art wie SCHOTTKY die maximale

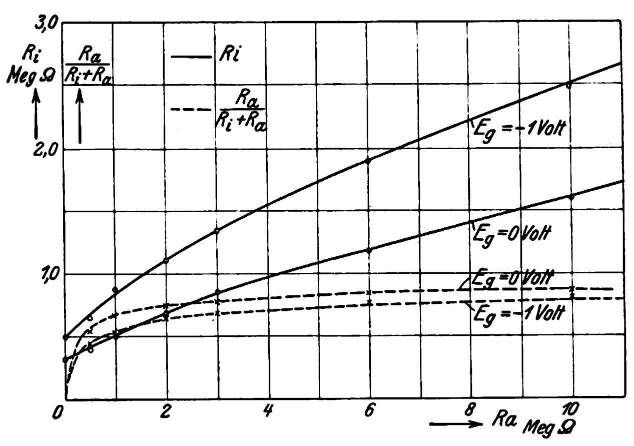


Fig. 117. R_i und $\frac{R_a}{R_i + R_a}$ als Funktion von R_a (Telefunken Rohr RE 052).

Güte der Röhren berechnete (siehe Kap. 1, § 2), ließe sich auch bei Widerstandsverstärkern der günstigste Wert von R_a und D für eine gegebene Batteriespannung berechnen, indem R_i als Funktion der Batteriespannung und des Widerstandes R_a ausgedrückt und in Gleichung (166) eingesetzt wird. Eine exakte Durchrechnung würde jedoch zu komplizierten, praktisch kaum brauchbaren Ergebnissen führen, so daß experimentelle Untersuchungen eine bessere Beantwortung dieser Fragen ergeben[1]).

Von vornherein ist leicht einzusehen, daß der Faktor $\frac{R_a}{R_i + R_a}$ nur größer werden kann, solange eine Erhöhung von R_a eine prozentisch kleinere Erhöhung von R_i zur Folge hat. In Fig. 117 ist R_i als Funktion

[1]) Einer angenäherten Durchführung dieser Rechnung siehe bei: H. DÄNZER, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 27, 50. 1926.

von R_a von demselben Rohr (RE 052 mit 2,7 % Durchgriff), dessen Anodenspannungskennlinien in Fig. 100 wiedergegeben wurden, für eine konstante Anodenspannung von 100 Volt und zwei verschiedene Gitterspannungen dargestellt. Die Bestimmung der zusammengehörigen Werte von R_i und R_a erfolgte dabei auf graphischem Wege aus den Anodenspannungskennlinien $[J_a = f(E_a)]$, wie in Fig. 100 angedeutet ist. Der aus diesen Werten berechnete Faktor $\frac{R_a}{R_i + R_a}$ ist ebenfalls in Fig. 117 mit eingetragen. Seine Abhängigkeit von R_a zeigt, daß es keinen Zweck hat, den äußeren Widerstand wesentlich über 2—3 Meg-Ohm zu steigern. Die gleiche Vergrößerung des Faktors $\frac{R_a}{R_i + R_a}$, die durch Veränderung der Gitterspannung um 1 Volt erzielt wurde, läßt sich natürlich auch durch die entsprechende $\frac{1}{D}$-fach größere Änderung der Anodenspannung erreichen (bei diesem Rohr also um ca. 40 Volt). Auch eine Erhöhung der Anodenspannung kann daher keine wesentliche Verbesserung mehr bringen. Die Anwendung solcher hoher äußerer Widerstände hat noch den Vorteil, daß bei den normalen Anodenspannungen (100—200 Volt) der Anodenstrom außerordentlich klein ist (10^{-5} bis 10^{-4} Amp.). Es können daher bei Widerstandsverstärkern Rohre mit kleinem Sättigungsstrom verwendet werden, die bei normaler Kathodendimensionierung große Lebensdauer besitzen oder bei entsprechend ausgeführten Kathoden geringere Heizleistung beanspruchen[1]).

Die soeben ausgeführten Überlegungen zur Bestimmung des optimalen äußeren Widerstandes aus den statischen Kennlinien des Rohres sind jedoch nicht ohne weiteres auch auf Wechselstromvorgänge zu übertragen. Denn für diese ist der wirksame Widerstand zwischen Anode und Kathode maßgebend, der nicht gleich dem Ohmschen Widerstand R_a ist. Parallel zu diesem liegt vielmehr noch die Anoden - Kathodenkapazität des vorhergehenden Rohres (ca. $2\,\mu\mu F$) und die scheinbare Gitter — Kathodenkapazität des folgenden Rohres (bei Rohren mit kleinem Durchgriff beträgt diese $\sim 20\,\mu\mu F$), die zwar mit dem Gitterkondensator C_g in Reihe geschaltet ist, aber angenähert die wirksame Kapazität dieser Reihenschaltung darstellt, da C_g immer vielmals größer ist. Außerdem liegt noch allerdings durch C_g gegen den Gleichstrom ab-

[1]) Auf alle diese Vorteile der sehr hohen äußeren Widerstände haben wohl erstmalig v. ARDENNE und HEINERT aufmerksam gemacht. M. v. ARDENNE und H. HEINERT, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 26, 52. 1926 und M. v. ARDENNE, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 27, 50. 1926.



gesperrt, parallel zu R_a der Gitterableitewiderstand R_g. Da nun wie später noch gezeigt wird, der Widerstand $\frac{1}{\omega C_g}$ des Gitterkondensators klein gegen den Gitterableitewiderstand R_g sein soll, so ist wenigstens für mittlere Frequenzen, bei denen einerseits die Parallelkapazitäten (Röhrenkapazitäten) noch keine Rolle spielen, andererseits aber $R_g \gg \frac{1}{\omega C_g}$ ist, der wirksame Widerstand im Anodenkreis ungefähr gleich $\frac{R_a \cdot R_g}{R_a + R_g}$. Angenähert läßt sich sagen, daß R_a und R_g dabei so dimensioniert sein müssen, daß dieser Ausdruck gleich dem früher errechneten optimalen Widerstand (für unser Beispiel ca. 2 Meg-Ohm) wird, während nach DÄNZER[1]) das günstigste Verhältnis $\frac{R_a}{R_g} = 2$ ist Für das untersuchte Rohr RE 052 ergeben sich daher angenähert als theoretisch günstigste Werte: $R_a \sim 6$ Meg-Ohm und $R_g \sim 3$ Meg-Ohm.

Praktisch wird man allerdings nur selten so hohe äußere Widerstände verwenden. Denn es ist zu bedenken, daß die parallel zu R_a liegenden Kapazitäten, die angenähert gleich der Summe von Anoden - Kathoden- und scheinbarer Gitterkapazität (über deren Berechnung siehe dieses Kapitel, § 3a) sind, und sich einschließlich der Zuleitungskapazitäten kaum unter 20—40 cm verringern lassen, vor allem bei höheren Frequenzen einen um so größeren Einfluß haben, je größer R_a ist. Bei 1000 bzw. 10000 Hertz beträgt der kapazitive Widerstand von 30 $\mu\mu$F ca. 5 bzw. 0,5 Meg-Ohm. Auf dem Einfluß dieser Kapazitäten ist es zurückzuführen, daß bei $R_a = 3$ Meg-Ohm bereits von 3000 Hertz an eine merkliche Abnahme des Verstärkungsgrades zu beobachten ist. Bei 10000 Hertz ist dieser schon auf ca. 50% des bei 1000 Hertz gemessenen Wertes gesunken[2]). Man wählt daher R_a meist in der Größenordnung von 1—2 Meg-Ohm und $R_g \sim 1$ Meg-Ohm. Anscheinend ist die Verstärkung eines so dimensionierten Widerstandsverstärkers ungefähr dieselbe wie die eines guten außerhalb der Resonanz arbeitenden Transformatorverstärkers[3]). Eine eingehende theoretische Untersuchung der Widerstandsverstärkung mit besonderer Berücksichtigung dieses Einflusses der zu R_a parallel liegenden Kapazitäten ist von KAFKA[4]) ausgeführt worden.

---

[1]) H. DÄNZER, Jahrb. f. drahtl. Telegr. **30**, 26. 1927.

[2]) M. v. ARDENNE, E. T. Z. 48, 36. 1927.

[3]) Siehe z. B. M. v. ARDENNE, Jahrb. f. drahtl. Telegr. **27**, 167. 1926.

[4]) H. KAFKA, Jahrb. f. drahtl. Telegr. **29**, 39. 1927.

Schließlich sei hier noch auf die Mehrfachröhren aufmerksam gemacht, die von LOEWE und v. ARDENNE[1]) entwickelt worden sind. Bei diesen ist der ganze Widerstandsverstärker, bestehend aus zwei oder drei Röhren mit den zugehörigen Widerständen und Kapazitäten in das Vakuum verlegt und in einen Glaskolben eingebaut worden. Da sich dadurch alle Zuleitungen auf ein Mindestmaß verkürzen lassen, sind auch die schädlichen Kapazitäten bis auf die Kapazitäten der betreffenden Entladungsstrecken selbst und damit auf den geringsten möglichen Wert verringert. Die Mehrfachröhren besitzen eine in weiten Grenzen frequenzunabhängige Verstärkung und ermöglichen sogar z. T. noch eine Verstärkung von Hochfrequenz.

Während sich bei Transformatorverstärkern der von SCHOTTKY berechnete günstigste Wert der Röhrengüte wegen der Lage des Arbeitspunktes an einer gekrümmten Stelle der Kennlinie bei allen stärker beanspruchten Rohren nicht verwenden ließ, kann bei den Widerstandsverstärkern der äußere Widerstand mit geringerer Gefahr merklicher Verzerrung tatsächlich die soeben ermittelte Größe erhalten. Denn trotzdem sich dann ebenfalls der Arbeitspunkt an einer gekrümmten Stelle der Kennlinie befindet, ändert sich beim Anlegen einer Gitterwechselspannung infolge der außerordentlich starken Anodenrückwirkung die Steuerspannung und damit auch der Anodenstrom erheblich weniger. Genauere Betrachtungen über die günstigste Dimensionierung der Röhren und Widerstände bei Widerstandsverstärkern für größere Leistungen finden sich bei WARNER und LOUGHREN[2]). Dort sind auch Messungen des Verstärkungsgrades als Funktion von R_a und D wiedergegeben.

Die Dimensionierung des Gitterwiderstandes R_g und des Gitterkondensators C_g war oben bereits durch die Bedingungen festgelegt worden, daß auch für die tiefsten zu verstärkenden Frequenzen $\frac{1}{\omega C_g} \ll R_g$ sein muß. Für Fernsprechströme ergibt sich dadurch eine Kapazität von $\sim 0{,}01-0{,}05\,\mu$F. Der Gleichstromwiderstand (Isolationsfehler) von C_g hingegen soll bedeutend größer (ca. 100mal größer) als der Gitterableitewiderstand sein, um eine positive Aufladung des Gitters durch die Anodenbatterie zu vermeiden. Der Gitterkondensator C_g bewirkt jedoch nach tiefen Frequenzen zu eine immer größer werdende Abnahme des Verstärkungsgrades. Dieser hat auf den $\sqrt{2\text{ten}}$ Teil abgenommen, wenn $\frac{1}{\omega C_g} = R_g$ ist. Der Gitterableitewiderstand soll dem Gitter einen

[1]) S. LOEWE und M. v. ARDENNE, Jahrb. f. drahtl. Telegr. **27**, 19. 1926.
[2]) J. C. WARNER und A. V. LOUGHREN, Proc. Inst. Rad. Eng. **14**, 735. 1926.

festen Potentialwert geben und das Abfließen etwaiger negativer Ladungen, die durch hohe Spannungsstöße oder dergleichen zum Gitterkondensator gelangen können, ermöglichen. Damit C_g und R_g nicht eine zu große Zeitkonstante ergeben, wird R_g im allgemeinen nicht wesentlich größer als 2—3 Meg-Ohm gewählt. Eine genauere Untersuchung über die beste Größe von C_g und R_g, wenn die tiefste noch ungeschwächt zu verstärkende Frequenz vorgeschrieben ist, wurde von HARRIS[1]) ausgeführt.

Auch bei Widerstandsverstärkern muß das Gitter nicht nur zur Vermeidung von Gitterströmen, sondern auch zur Vermeidung von Gleichrichtereffekten (siehe Kap. 4) eine negative Vorspannung erhalten, die entweder, wie in Fig. 116 angedeutet ist, durch Abgreifen von Heizwiderständen sehr häufig auch durch einen vom Anodenstrom durchflossenen Widerstand oder auch durch eine gesonderte Batterie aufgebracht werden kann.

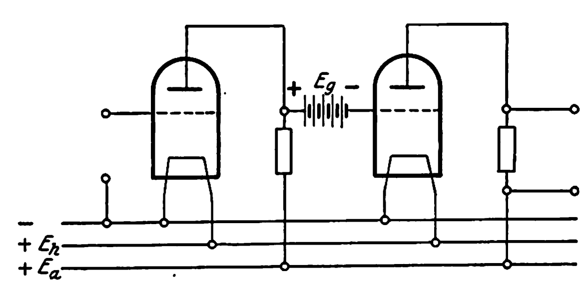


Fig. 118. Widerstandsverstärker ohne Gitterkondensator (Gleichstromverstärker).

Die bisher beschriebenen Verstärker können jedoch nicht zur Verstärkung von Gleichströmen oder sehr lang dauernden Signalzeichen verwendet werden. Dieses ist vielmehr nur mit Widerstandsverstärkern ohne Gitterkondensatoren möglich, die entsprechend Fig. 118

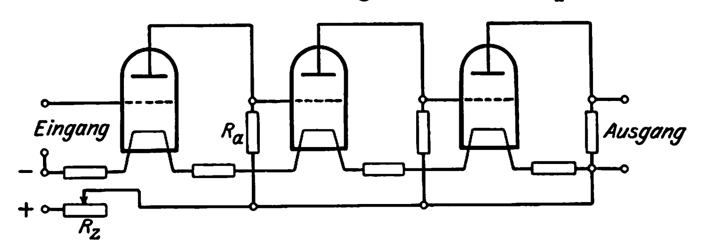


Fig. 118a. Widerstandsverstärker ohne Gitterkondensator.

unter Fortfall jeglicher Kondensatoren gebaut werden können, wenn durch die in der Gitterleitung jedes einzelnen Rohres eingeschaltete Hilfsspannung E_g (diese muß angenähert gleich $I_a \cdot R_a$ des vorhergehenden Anodenkreises sein) dafür gesorgt wird, daß das Gitter die erforderliche negative

[1]) S. HARRIS, Proc. Inst. Rad. Eng. 14, 759. 1926.

Vorspannung erhält. Die große Zahl einzelner Batterien läßt sich vermeiden, indem entsprechend Fig. 118a alle Spannungen einer einzigen Batterie entnommen werden. Die Kathoden aller Rohre sind dabei in Reihe geschaltet und die Anodenspannungen von Widerständen abgegriffen, die vom Heizstrom durchflossen werden und zwischen die Glühdrähte eingeschaltet sind. Um den Spannungsabfall in den Widerständen R_a, der bei direktem Anschluß der Anodenzuleitungen an die Kathode des nachfolgenden Rohres dessen Gitter sehr stark negativ vorspannen würde, zu kompensieren, können die Anodenzuleitungen direkt an den positiven Batteriepol angeschlossen werden. Die äußeren Widerstände müssen dann so abgestuft sein, daß der Spannungsabfall in ihnen um die negative Gittervorspannung größer ist als die Summe der Heiz- und Anodenspannungen aller nachfolgenden Rohre. Durch Verändern des Batteriestromes mit Hilfe von R_z läßt sich diese negative Gittervorspannung und damit auch der Arbeitspunkt der Röhren in gewissen Grenzen einstellen. Die Schaltung hat allerdings den Nachteil, daß die Abstimmung der Widerstände recht umständlich ist und vor allem beim Erneuern eines Rohres, falls dieses auch nur ganz geringfügig vom Alten abweicht, immer wieder von neuem vorgenommen werden muß.

Eine gewisse Bedeutung besitzen die Gleichstromverstärker zur Messung sehr kleiner Ströme z. B. bei lichtelektrischen Untersuchungen, die auf anderem Wege nur mit Hilfe sehr empfindlicher Elektrometer beobachtet werden können. Der zu messende Strom wird dabei durch einen sehr hohen, zwischen Gitter und Kathode des Eingangsrohres eingeschalteten Ohmschen Widerstand geschickt. Der an diesem entstehende Spannungsabfall ruft eine Änderung des Anodenstroms hervor, die mit Hilfe empfindlicher Drehspulinstrumente in einer Kompensationsanordnung festgestellt werden kann. Die Empfindlichkeit der Anordnung ist um so größer, je höher der Gitter-Kathodenwiderstand gewählt wird. Im Grenzfall geht man dazu über, als Widerstand nur den Isolationswiderstand zwischen Gitter-Kathode zu benutzen. Um diesen einigermaßen konstant und so hoch wie möglich zu erhalten, werden die für diesen Spezialzweck gebauten Rohre (sog. Elektrometerrohre von Siemens und Halske) mit besonderer Gitterdurchschmelzung ausgeführt, die mit Bernsteinhalterung und Trockenvorrichtung versehen ist.

Bei der Anwendung der Gleichstromverstärkung zu Meßzwecken treten jedoch einige prinzipielle Schwierigkeiten auf, die es nicht gestatten, mit der Empfindlichkeit wesentlich über die guter Elektrometer hinauszukommen. Die Hauptschwierigkeit besteht wohl darin, daß es wegen der unvermeidlichen, wenn auch nur geringen Ände-

rungen der Batteriespannungen (vor allem der Heizbatterien) nicht möglich ist, den Anodenstrom der Rohre über größere Zeiträume völlig konstant zu halten. Da gerade diese Schwierigkeit mit der Zahl der in Reihe geschalteten Rohre außerordentlich steigt, muß man sich im allgemeinen auf die Verwendung nur eines Rohres, höchstens aber von zwei Rohren beschränken. Eine weitere Komplikation liegt darin, daß auch in gut entgasten Röhren immer noch in gewisser Zahl positive Elektrizitätsträger durch Ionisation der Gasreste entstehen können, welche die Leitfähigkeit zwischen Gitter-Kathode in unregelmäßiger Weise beeinflussen. Daher dürfen nur bestens evakuierte Rohre verwendet werden, und außerdem muß die Anodenspannung des Eingangsrohres unterhalb der Ionisierungsspannung der Restgase in der Größe von ~ 8 Volt gewählt werden. Unter Umständen kann auch bereits der Schroteffekt und vor allem bei Rohren mit Oxydkathode der Funkeleffekt (siehe Teil I, Kap. 12) Unregelmäßigkeiten hervorrufen, so daß für diese Zwecke nur Rohre mit reinen Metallkathoden verwendet werden sollen.

Eine Steigerung der Empfindlichkeit auf ca. das 10 bis 30fache läßt sich durch Anwendung einer ohmschen Rückkopplung, wie sie in § 4a dieses Kapitels beschrieben ist, erreichen. Dazu sind allerdings bei Verwendung von Dreielektrodenrohren zwei in Reihe geschaltete Rohre notwendig. Nur bei Verwendung von Raumladegitterröhren kann man nach JAEGER und KUSSMANN[1]) bereits mit einer Röhre eine ohmsche Rückkopplung erreichen. In dieser Arbeit befinden sich auch weitere Angaben über die Verwendung der Gleichstromverstärkung zu Meßzwecken und deren Grenzen, sowie eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur.

c) Hochfrequenzverstärker. Weitgehend anders geartet sind die Probleme, die beim Bau von Hochfrequenzverstärkern auftreten. Denn während bei den bisher besprochenen Niederfrequenzverstärkern der Verstärkungsgrad über einen großen Frequenzbereich konstant sein mußte, sollen die Hochfrequenzverstärker, die ja meistens für den Empfang drahtloser Signale verwendet werden, normalerweise nur eine einzige Frequenz bzw. einen schmalen Frequenzbereich verstärken. Unter gewissen Einschränkungen gilt daher, daß ein Verstärker für hohe Frequenzen (im Rundfunkbereich und darüber) um so geeigneter ist, eine je steilere Resonanzkurve er besitzt. Nur in manchen Fällen, z. B. für die längeren Wellen der drahtlosen Telegraphie, oder bei Verstärkern, die für verschiedene Wellen ohne Abstimmung

[1]) R. JAEGER und A. KUSSMANN, Phys. Zschr. 28, 645. 1927.



brauchbar sein sollen, müssen auch Hochfrequenzverstärker, die über einen größeren Frequenzbereich konstante Verstärkung besitzen, verwendet werden.

Prinzipiell kann auch bei den Hochfrequenzverstärkern die Abhängigkeit der Verstärkung von der Frequenz auf dem gleichen Wege wie bei den Niederfrequenzverstärkern beseitigt werden: Durch Anwendung von Widerstandskopplung oder durch „Pseudodämpfung". Die Widerstandskopplung kann wegen des mit steigender Frequenz immer stärker werdenden Einfluß der zu den Widerständen parallel liegenden Kapazitäten nur bis zu einer gewissen Frequenz, die je nach dem Bau des Verstärkers ungefähr in der Größenordnung von $3 \cdot 10^5$ Hertz liegt, verwendet werden. Um diese Grenzfrequenz zu möglichst hohen Werten zu verschieben, muß man niedrigere äußere Widerstände (ca. 0,05—0,1 Meg-Ohm) als bei Niederfrequenz und, um dann noch einigermaßen brauchbare Verstärkungsgrade zu erhalten, Rohre mit geringem inneren Widerstand, d. h. mit größerem D oder noch besser Doppelgitterrohre in der Raumladegitterschaltung verwenden. Besondere Vorteile bringt hier natürlich der bereits erwähnte Zusammenbau des ganzen Verstärkers in einem Vakuumgefäß, wie bei den Mehrfachröhren von LOEWE und v. ARDENNE. Es sind diese z. T. sogar bis zu den Rundfunkfrequenzen verwendbar.

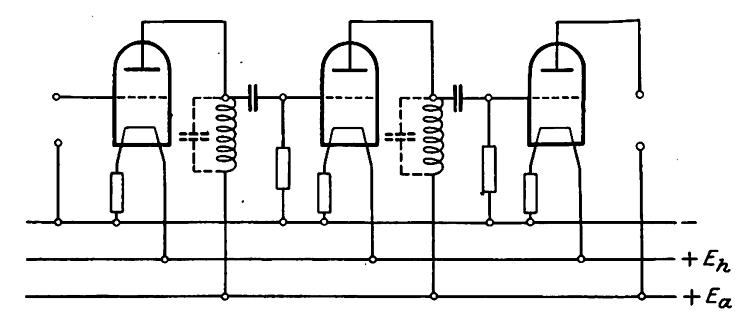


Fig. 119. Hochfrequenzverstärker mit Drosselspulen.

Im allgemeinen werden jedoch in die Hochfrequenzverstärker anstatt der Ohmschen Widerstände besser Drosselspulen eingebaut. Fig. 119 zeigt das prinzipielle Schaltschema eines solchen Drosselverstärkers. In gleichem Maße wie bei den Niederfrequenz-Transformatorverstärkern wird sich natürlich auch hier wegen der Kapazität, die zu den Drosseln parallel liegt, und gleich der Summe aus deren Eigenkapazität und den Röhrenkapazitäten ist, der äußere Widerstand mit der Frequenz nach einer Resonanzkurve ändern. Ist dieser jedoch auch außerhalb der Resonanz größer als der innere Widerstand des Rohres, so wird wiederum

durch „Pseudodämpfung" der Verstärkungsgrad über einen größeren Frequenzbereich konstant gehalten. Nach tieferen Frequenzen zu muß er natürlich schließlich doch wegen der Abnahme von ωL (L Induktivität der Drosselspule) geringer werden, ebenso bei Frequenzen oberhalb der Resonanz wegen des Einflusses der Parallelkapazität. Der Verstärkungsgrad ist dabei, wie leicht aus Gleichung (166) zu erkennen ist, um so höher, je größer der äußere wirksame Widerstand, d. h. je größer die Windungszahl der Drosselspule bzw. je kleiner die Parallelkapazität gemacht werden kann. Man wird beide Größen so wählen, daß die Resonanzfrequenz ungefähr in der Mitte des gleichmäßig zu verstärkenden Frequenzbereiches liegt. Nähere Ausführungen und Untersuchungen über die günstigste Dimensionierung der Drosseln siehe bei Friis und Jensen[1]).

Es ist jedoch nur bis zu Frequenzen von ungefähr $3 \cdot 10^5$ Hertz möglich, Spulen herzustellen, deren Scheinwiderstand wesentlich größer als der innere Widerstand R_i ist. Oberhalb dieser Frequenz ist daher die Anwendung der „Pseudodämpfung" nicht mehr möglich. Wie Riegger und Trendelenburg[2]) näher ausgeführt haben, kann dann ein Ausgleich der Frequenzabhängigkeit noch bis zu Frequenzen von ca. 10^6 Hertz durch künstliche Dämpfung der Drosselspulen erreicht werden, indem diese aus dünnem Cu-Draht, evtl. zu einem Teil sogar aus Widerstandsdraht hergestellt werden oder auch mit Kernen aus fein unterteiltem Eisen, wobei die Eisenverluste die notwendige Dämpfung bewirken. Dann ergeben sich Verstärkungskurven, die ungefähr wie Kurve B in Fig. 121 verlaufen. Diese Methode läßt sich natürlich nur anwenden, solange es möglich ist, Schwingungskreise mit genügend hohen Resonanzwiderständen herzustellen. Für Frequenzen oberhalb 10^6 Hertz ist auch das nicht mehr möglich, so daß diese Verstärker nurmehr mit Resonanzeigenschaften gebaut werden können.

Schließlich läßt sich eine konstante Verstärkung über einen gewissen wenn auch nicht sehr breiten Frequenzbereich durch Anwendung gekoppelter Kreise erreichen, indem an Stelle der Drosselspulen abgestimmte und miteinander gekoppelte Resonanzkreise verwendet werden, von denen der eine im Anodenkreis, der andere im Gitterkreis des folgenden Rohres liegt. Wegen der Einzelheiten dieser Methode, welche eine Anpassung an die auf Gitter- und Anodenseite verschiedenen Röhreneigenschaften gestattet, sei jedoch auf die Arbeit von Friis und Jensen verwiesen, in der Näheres angegeben ist.

---

1) H. T. Friis und A. J. Jensen, Bell Syst. Techn. Journ. 3, 181. 1924.

2) H. Riegger u. F. Trendelenburg, ZS. f. techn. Phys. 5, 495. 1924.

Von den allermeisten Hochfrequenzverstärkern wird jedoch, wie bereits gesagt wurde, eine hohe Selektivität, d. h. eine möglichst steil verlaufende Resonanzkurve verlangt. Daraus ergibt sich ohne

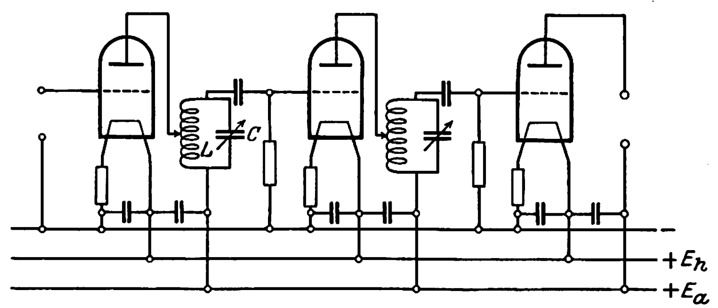


Fig. 120. Hochfrequenzverstärker mit abgestimmten Kreisen.

weiteres die Forderung, daß die Übertragungsglieder solcher Verstärker aus abgestimmten Kreisen geringer Dämpfung bestehen müssen, deren im Anodenkreis liegender Scheinwiderstand im Resonanzfall möglichst gleich dem inneren Widerstand des betreffenden Rohres sein soll. Fig. 120 zeigt das Schaltschema eines solchen Verstärkers, bei dem die Kopplung zwischen den beiden Rohren durch einen Spartransformator mit abgestimmter Sekundärseite erfolgt, der natürlich ebenso durch einen Transformator mit getrennter Primär- und Sekundärwicklung ersetzt werden kann. Letztere Anordnung hat den Vorteil, daß Gitterkondensator und Gitterableitewiderstand fortfallen. Die Selektivität eines solchen Verstärkers wird im wesentlichen durch die Anzahl der abgestimmten Kreise also durch die Zahl seiner Stufen bestimmt. Auf diese Fragen, die mehr zu den Aufgaben des reinen Empfängerbaues gehören, kann jedoch hier nicht näher eingegangen werden[1]).

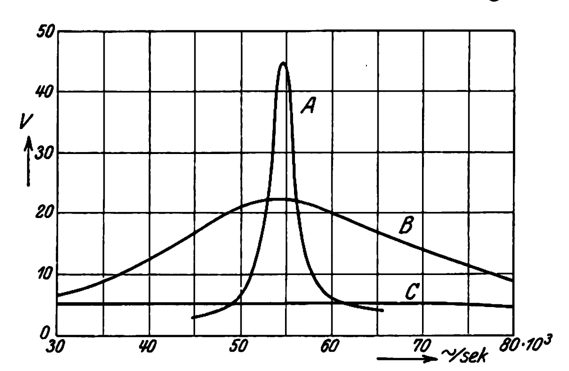


Fig. 121. Resonanzkurven eines Hochfrequenzverstärkers entspr. Fig. 120 (1 Rohr) bei verschiedenen äußeren Widerständen.

Mit einem Hochfrequenzverstärker nach Fig. 120 ist von Friis und Jensen (l. c.) der Einfluß der Pseudodämpfung näher untersucht

[1]) L. A. Hazeltine, Proc. Inst. Rad. Eng. 14, 395. 1926. W. Runge, Telef.-Zeit. 9, Nr. 47, S. 50, 1927.

worden. Die Kurven in Fig. 121 geben die gemessenen Verstärkungsgrade für verschiedene Anzapfungen des Anodentransformators, d. h. für verschiedene Widerstände der Schwingungskreise wieder. Bei Kurve A war die Anodenanzapfung so gewählt, daß der Schwingungskreis im Resonanzfall an das Rohr angepaßt war. Die Resonanzkurve verläuft steil mit großer maximaler Verstärkung. Bei Kurve B hingegen war das Übersetzungsverhältnis geringer gewählt und bei Kurve C lag der Schwingungskreis direkt in der Anodenleitung. Im letzteren Falle, bei dem der Schwingungskreiswiderstand im Resonanzfall ungefähr gleich dem dreißigfachen Rohrwiderstand war, ergibt sich also eine völlig lineare Verstärkung über den ganzen untersuchten Frequenzbereich, allerdings nur mit bedeutender Einbuße gegenüber der maximal möglichen Verstärkung.

Eine angenäherte Berechnung des Verstärkungsgrades solcher Anordnungen läßt sich auf folgendem Wege durchführen. Unter Berücksichtigung von Gleichung 165 ist bei günstigster Anpassung ($\mathfrak{R}_a = R_i$) die Anodenwechselspannung

$$e_a = \frac{e_g}{2\,D}$$

Ist zwischen Anode und Gitter zweier aufeinander folgender Rohre (1 und 2) ein Transformator mit dem Übersetzungsverhältnis ü eingeschaltet, so gilt $e_{g2} = \ddot{u} \cdot e_{a1}$, so daß der maximal mögliche Verstärkungsgrad

$$V_{max} = \frac{e_{g2}}{e_{g1}} = \frac{\ddot{u}}{2\,D} \qquad (167)$$

wird. Das Übersetzungsverhältnis des Transformators ist bei richtiger Anpassung gleich der Wurzel aus dem Verhältnis des Resonanzwiderstandes des Schwingungskreises zu R_i, also

$$\ddot{u} = \sqrt{\frac{\omega\,L\cdot\pi}{d\cdot R_i}} \qquad (168)$$

denn der Schwingungskreis besitzt für die Resonanzfrequenz ω den Widerstand $\frac{\omega\,L\,\pi}{d}$, wobei d sein logarithmisches Dämpfungsdekrement unter Berücksichtigung aller angeschlossenen dämpfenden Glieder (Gitterableitewiderstand usw.) bedeutet. Durch Kombination von (167) und (168) ergibt sich

$$V_{max} = \frac{1}{2\,D}\sqrt{\frac{\omega\,L\cdot\pi}{d\cdot R_i}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{S}{D}}\cdot\sqrt{\frac{\omega\,L\,\pi}{d}} = \frac{1}{2}\sqrt{G_r}\,\sqrt{\mathfrak{R}_g} \qquad (169)$$



wobei $G_r = \frac{S}{D}$ die Röhrengüte und $\mathfrak{R}_g$ den Schwingungskreiswiderstand, der ja mit dem wirksamen Gitterwiderstand identisch ist, bedeutet. Wir erhalten also wieder den bereits früher [Gleichung (161)] von BARKHAUSEN abgeleiteten Ausdruck für die Verstärkung, die um so höher ist, je größere Resonanzwiderstände die Schwingungskreise besitzen[1]). Die Schwingungskreise sind daher so zu dimensionieren, daß sie möglichst hohe Induktivität besitzen, während die Zusatzkapazität nur so groß sein soll, wie es zur Überstreichung des erforderlichen Frequenzbereiches gerade notwendig ist[2]). Im allgemeinen lassen sich für Frequenzen, die unterhalb 10^6 Hertz liegen, Schwingungskreise leicht mit Resonanzwiderständen in der Größenordnung von 100000 Ohm und noch darüber herstellen, während dies bei höheren Frequenzen kaum möglich ist, so daß der erreichbare Verstärkungsgrad für diese Frequenzen abnimmt. Bei Unterdrückung von Rückkopplungen, vor allem der später noch zu behandelnden Rückkopplung über die Gitter-Anodenkapazität, lassen sich heute Verstärker dieser Schaltung bis zu sehr hohen Frequenzen herstellen. Die zurzeit gegebene Grenze liegt ungefähr bei $5 \cdot 10^7$ Hertz.

Jedoch erst in den letzten Jahren ist es gelungen — vor allem durch die in § 3 dieses Kapitels beschriebene Neutralisierung der Gitter-Anodenkapazität — die bei der Verstärkung so hoher Frequenzen vorliegenden, durch die innere Rückkopplung gegebenen Schwierigkeiten zu überwinden. Man war daher früher gezwungen, in allen Fällen, in denen eine sofortige Gleichrichtung und niederfrequente Verstärkung der gleichgerichteten Hochfrequenzsignale Nachteile mit sich brachte, das Zwischenfrequenzverfahren anzuwenden. Bei diesem Verfahren, das gegenüber der direkten Hochfrequenzverstärkung spezifische Vorteile bietet, wird der ankommenden Hochfrequenz f_1 am Eingang des Verstärkers eine ebenfalls hochfrequente Hilfsschwingung etwas abweichender Frequenz f_2 überlagert. Die dadurch entstehenden Schwebungen (Frequenz $f_3 = f_1 - f_2$) sollen wiederum im Gebiete der Hochfrequenz liegen, aber doch gegenüber den primären Frequenzen in einem solchen Frequenzbereich, daß zu ihrer Verstärkung Hochfrequenzverstärker mit abgestimmten Über-

[1]) Das in Gleichung (161) noch auftretende Glied $\sqrt{\eta_a \eta_g}$ ist hier mit in dem wirksamen Schwingungskreiswiderstand R_g enthalten.

[2]) Eingehendere Betrachtungen über den Verstärkungsgrad der Hochfrequenzverstärker, vor allem aber über die günstigste Anpassung, sowie über die Wahl der Größen von L und C bei gegebenem Frequenzbereich siehe bei W. RUNGE, Telef.-Zeit. 9, Heft 47, S. 50. 1927.



tragerkreisen ohne Anwendung besonderer Kunstschaltungen verwendet werden können. Da die Amplitude der Schwebungen bei genügender Größe der Hilfsschwingungen direkt proportional der Amplitude der ankommenden Signale ist (s. Kap. 4, § 2b, Schwingaudion), werden diese völlig unverzerrt und nur in eine andere Frequenz übertragen, wiedergegeben.

Die Erzeugung und Überlagerung der Hilfsfrequenz erfolgt am sichersten mit einem getrennten Röhrensender, der entsprechend Fig. 122

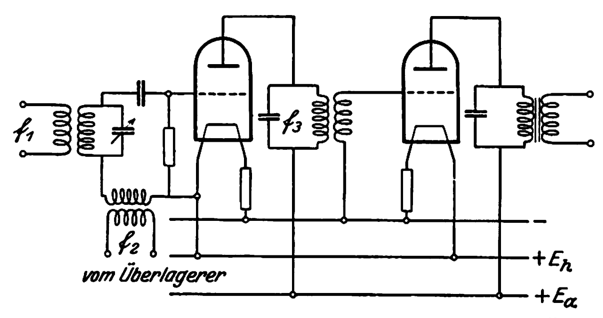


Fig. 122. Zwischenfrequenzverstärker mit getrenntem Überlagerer.

durch eine besondere Spule mit dem Gitter- oder auch dem Anodenkreis des ersten Verstärkerrohres gekoppelt ist. Außerdem liegen im Gitterkreis dieses Rohres noch die Koppelspule zur Empfangsantenne (periodisch oder aperiodisch) und Gitterkondensator und Ableitewiderstand

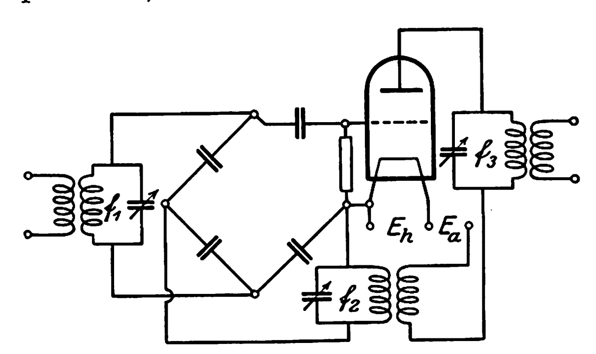


Fig. 123. Zwischenfrequenzverstärker mit Selbtsüberlagerung.

zur Gleichrichtung der Schwebungen. Bei dieser Art der Ankopplung des Überlagerers ist besonders auf eine Entkoppelung der einzelnen Gitterkreise zu achten, um eine Rückwirkung der Überlagererabstimmung (Frequenz f_1) auf die Empfangsabstimmung (Frequenz f_2) oder umgekehrt zu verhindern.

Zwecks Ersparung des getrennten Überlagererrohres können die Zwischenfrequenzverstärker jedoch auch mit Selbstüberlagerung gebaut werden, wobei natürlich eine Rückwirkung zwischen den einzelnen Kreisen noch sorgfältiger unterbunden werden muß. Es scheint sich dazu eine Kompensationsschaltung entsprechend Fig. 123 am besten bewährt zu haben, bei der sowohl die Empfänger- wie auch die Überlagererfrequenz dem Gitter über eine Wheatstonesche Brückenanordnung zugeführt wird.

Die Höhe der Zwischenfrequenz f_3 richtet sich nach der Art der zu verstärkenden Signale. Für Telephonieverstärker muß sie unhörbar sein und wird meist zwischen 100000 und 30000 Hertz liegend gewählt. Ihre obere Grenze ist dadurch gegeben, daß sie höchstens gleich einem Drittel der Empfangsfrequenz sein darf, während die untere Grenze durch die Breite des Modulationsbandes gegeben ist. Beträgt diese z. B. wie bei guten Telephoniesendern 10000 Hertz, so darf die Zwischenfrequenz nicht unter ca. 30000 Hertz betragen.

Die meisten Zwischenfrequenzverstärker werden mit einem Eingangsaudionrohr und zwei bis drei Zwischenfrequenzstufen ausgeführt, an die sich bei Telephonieempfängern ein weiteres Gleichrichterrohr und meist noch ein Niederfrequenzrohr anschließt. Die Zwischenfrequenztransformatoren besitzen normalerweise induktive Kopplung und abgestimmte Primär- oder Sekundärseite. Die Resonanzkurve aller Zwischenfrequenzstufen in Reihe muß jedoch so breit sein, daß bei modulierter Empfangsfrequenz die höchste Modulationsfrequenz in der Verstärkung noch nicht wesentlich benachteiligt wird. Die Resonanzkreise müssen daher verhältnismäßig stark gedämpft sein, was durch Verwendung eisenhaltiger Transformatoren oder durch teilweise Verwendung aperiodischer Transformatoren erreicht werden kann. Trotzdem besitzen die Zwischenfrequenzverstärker wegen des nur relativ schmalen Frequenzbereichs, das auch bei stärkerer Dämpfung der Zwischentrequenzkreise nur durchgelassen wird, eine sehr gute Selektivität, so daß sie besonders dann zum Empfang drahtloser Signale zu empfehlen sind, wenn starke auf benachbarten Frequenzen arbeitende Störsender auszuschalten sind[1]).

d) Gegentaktschaltung. Sollen Endverstärker für Hoch- oder Niederfrequenz mit besonders großen Leistungen gebaut werden, so werden mit Vorteil Gegentaktschaltungen verwendet, bei denen zwei

[1]) Weiteres über Bau- und Wirkung von Zwischenfrequenzverstärkern siehe bei E. H. Armstrong, Proc. Inst. Rad. Eng, 12, 539. 1924; W. Runge, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 27, 169. 1926, sowie einige historische Betrachtungen bei W. Schottky, E. N. T 2, 454. 1925.



Verstärkerrohre entsprechend Fig. 124 zusammengeschaltet sind. Es müssen dazu Rohre verwendet werden, die bei völliger gegenseitiger Symmetrie möglichst geradlinige Kennlinien besitzen. Die Gittervorspannung ist so einzustellen, daß bei der gegebenen Anodenspannung der Ruhepunkt jedes Rohres ungefähr in der Mitte des unteren gekrümmten Teiles der Kennlinie zu liegen kommt. Nur dann können sich die Krümmungen der Kennlinien gegenseitig kompensieren, so daß eine fast geradlinig verlaufende resultierende Kennlinie entsteht. Die genauere Bestimmung des günstigsten Ruhepunktes erfolgt für jede Rohrtype am besten durch graphische Konstruktion der für Wechselstrom maßgebenden Kennlinien.

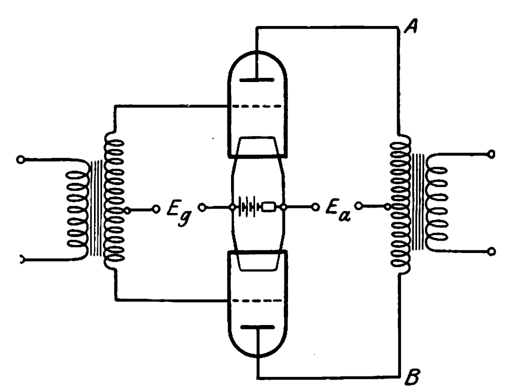


Fig. 124. Gegentaktschaltung.

Die in Fig. 124 gezeichneten Transformatoren lassen sich ebenso auch durch Widerstände oder abgestimmte Kreise ersetzen. Im ersteren Falle besteht bei genau gleichen Verhältnissen und gleichen äußeren Widerständen im Anodenkreis zwischen den Punkten A und B im Ruhezustand keine Gleichspannung, so daß zwischen diese Punkte auch empfindliche Gleichstrominstrumente geschaltet werden können, die dann nur auf Änderungen der Anodenströme ansprechen.

Auch bei Hochfrequenzverstärkern (Empfang kurzer Wellen) haben sich Gegentaktschaltungen recht gut bewährt, da bei Erdung eines Kathodenpunkts wegen der Symmetrie des Aufbauens alle Batterien und auch die Gitter- und Anodenzuleitungen Erdpotential besitzen und keine Hochfrequenzströme führen. Daher haben äußere Einflüsse (Handkapazitäten u. dgl.) nur geringfügigen Einfluß auf Empfindlichkeit und Abstimmung solcher Empfänger.

§ 3. Entkoppelte Verstärker.

a) Die Rückkopplung durch die Gitter-Anodenkapazität. Bisher ist auf einen außerordentlich wichtigen Punkt noch nicht näher eingegangen worden, der beim Bau von Verstärkern vor allem bei höheren Frequenzen noch besondere Kompensationsanordnungen notwendig macht. Es ist dies der Einfluß der Gitter-Anodenkapazität.

Wir hatten bisher nur die Wirkung untersucht, die von einer Gitterwechselspannung im Anodenkreis hervorgerufen wird. Ebenso ist jedoch auch eine Rückwirkung der dabei erzeugten Anodenwechselspannung vorhanden, indem diese über die Gitter-Anodenkapazität eine Ladung auf dem Gitter influenziert, die entsprechend dem wirksamen Gitterwiderstand eine Potentialdifferenz zwischen Gitter und Kathode hervorruft.

Fig. 125 zeigt die Schaltung eines Rohres mit abgestimmtem Gitter- und Anodenkreis und der gestrichelt eingezeichneten Gitter-Anodenkapazität C_{ga}. Wir erkennen daraus, daß diese Schaltung eine

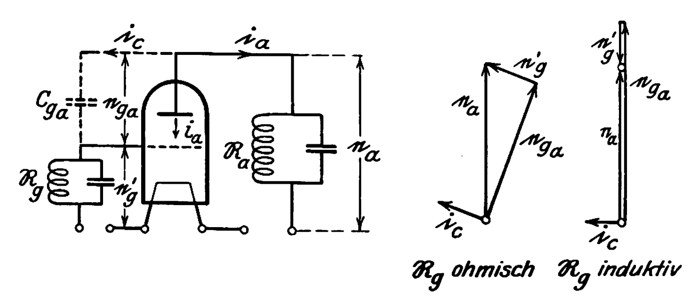


Fig. 125. Rückkopplung über die Gitter-Anodenkapazität.

Spannungsteilerschaltung darstellt, bei der die Anodenwechselspannung $\mathfrak{e}_a$ am Gitter eine Spannung $\mathfrak{e}'_g$ erzeugt, die im Verhältnis zur primären Gitterspannung $\mathfrak{e}_g$ der Größe und Phase nach durch das Verhältnis des kapazitiven Widerstandes $\frac{1}{\omega C_{ga}}$ zu dem wirksamen Gitterwiderstand $\mathfrak{R}_g$ und durch den Spannungsverstärkungsgrad des Rohres gegeben ist. Die Gitter-Anodenkapazität wirkt also wie eine Rückkopplung, durch die ein Teil der verstärkten Energie von der Anodenseite wieder zur Eingangsseite zurückgeführt wird. Die tatsächlich am Gitter wirksame Wechselspannung wird dabei durch die geometrische Summe $\mathfrak{e}_g \hat{+} \mathfrak{e}'_g$ gebildet. Sind beide Spannungen gleichphasig oder besitzen sie gleichphasige Komponenten, so bewirkt die Rückkopplung eine Entdämpfung der Schwingungskreise und damit eine Erhöhung der Verstärkung, wobei außerdem wegen der starken Frequenzabhängigkeit dieser Rückkopplung auch die Selektivität des Verstärkers beträchtlich erhöht wird. Ist die Rückkopplung so stark, daß $\mathfrak{e}'_g \geqq \mathfrak{e}_g$ wird, so wird der Zustand instabil, und die Schaltung beginnt sich bei dem geringsten Anstoß, der immer durch geringfügige Änderungen der Anoden- oder Heizspannung gegeben wird, in einer später noch näher zu diskutierenden Frequenz selbst zu erregen. Sind dagegen die Spannungen $\mathfrak{e}_g$ und $\mathfrak{e}'_g$

gegenphasig, so bewirkt die Gitter-Anodenkapazität eine Gegenkopplung und die Dämpfung der Schwingungskreise wird vergrößert bzw. die Verstärkung verringert.

Es ist jedoch nur durch längere Rechnung möglich, eine allgemeine Beziehung über Größe und Phase von e'_g aufzustellen, so daß es vorteilhafter erscheint, jeden einzelnen Fall am besten auf graphischem Wege zu untersuchen, wie es z. B. in Fig. 125 mit einer bestimmten Anodenspannung e_a für einen rein Ohmschen und einen rein induktiven Wert von $\mathfrak{R}_g$ ausgeführt ist. Aus dieser Figur ist zu erkennen, daß bei induktivem $\mathfrak{R}_g$ am Gitter eine um 180^0 gegen e_a phasenverschobene Spannung entsteht, die im Verhältnis zu e_a um so größer wird, je kleiner $\frac{1}{\omega C_{ga}}$ d. h. bei gegebenem C_{ga} je höher die Frequenz ist. Liegt dann außerdem im Anodenkreis ein rein Ohmscher Widerstand z. B. ein Resonanzkreis ($L \parallel C$), so besteht auch zwischen primärer Gitterspannung e_g und Anodenspannung e_a eine Phasenverschiebung von 180^0, so daß in diesem Falle die Rückkopplung entdämpfend wirkt. Andererseits ist durch gleiche Überlegungen leicht zu erkennen, daß bei dem gleichen rein Ohmschen Widerstand im Anodenkreis und kapazitivem $\mathfrak{R}_g$ die Rückkopplung durch C_{ga} nur dämpfend wirken kann, da dann e_g und e'_g gegenphasig sind.

Außer der Rückkopplung bewirkt die Gitteranodenkapazität noch eine merkliche kapazitive Belastung der Gitterspannungsquelle. Aus Fig. 125 ist zu erkennen, daß an C_{ga} die Wechselspannung $e_{ga} = e_g - e_a$ liegt, wofür nach Gleichung (165) auch

$$e_{ga} = e_g \left(1 + \frac{1}{D\left(1 + \frac{R_i}{\mathfrak{R}_a}\right)}\right)$$

geschrieben werden kann. Der Strom der durch diese Kapazität fließt, ist daher angenähert gleich[1])

$$i_c = e_g \,(j\,\omega\, C_{ga}) \left[1 + \frac{1}{D\left(1 + \frac{R_i}{\mathfrak{R}_a}\right)}\right] \tag{170}$$

Daraus errechnet sich die kapazitive Komponente des zwischen Gitter und Kathode liegenden scheinbaren, vorwiegend kapazitiven Widerstandes zu

[1]) H. Barkhausen, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 21, 198. 1922.



$$\mathfrak{R}_{sch} = \frac{e_g}{i_c} = \frac{\dfrac{1}{j\,\omega\,C_{ga}}}{1 + \dfrac{1}{D}\,\dfrac{1}{1+\dfrac{R_i}{\mathfrak{R}_a}}} \tag{171}$$

(Die statische Gitter-Kathodenkapazität ist darin mit inbegriffen.) Wird $\mathfrak{R}_a = 0$ gemacht, so wird $\mathfrak{R}_{sch} = \frac{1}{j\,\omega\,C_{ga}}$, die Gitter-Kathodenkapazität C_g wird um C_{ga} vergrößert. Ist $\mathfrak{R}_a = R_i$, so wird

$$\mathfrak{R}_{sch} = \frac{\dfrac{1}{j\,\omega\,C_{ga}}}{1 + \dfrac{1}{2\,D}}$$

und für $\mathfrak{R}_a = \infty$ wird

$$\mathfrak{R}_{sch} = \frac{\dfrac{1}{j\,\omega\,C_{ga}}}{1 + \dfrac{1}{D}}$$

Die zu C_g scheinbar parallel liegende Kapazität beträgt in diesen Fällen also

$$C_{ga}\left(1 + \frac{1}{2\,D}\right) \text{ bzw. } C_{ga}\left(1 + \frac{1}{D}\right)$$

Außer dieser kapazitiven Komponente besitzt jedoch $\mathfrak{R}_{sch}$ je nach der Phase von $\mathfrak{R}_g$ und $\mathfrak{R}_a$ noch eine positive oder negative Wirkkomponente, die, wie wir bereits sahen, eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Dämpfung hervorruft. Die kapazitive Belastung des Gitterkreises durch diese vergrößerte Gitter-Anodenkapazität macht sich bei Transformatorverstärkern deutlich durch eine Verschiebung der Resonanz zu tieferen Frequenzen bemerkbar. Eine nähere theoretische und experimentelle Untersuchung über die Größe dieser scheinbaren Kapazität siehe bei Schrader sowie v. Ardenne und Stoff[1]).

Die Rückkopplung durch die Gitter-Anodenkapazität führt vor allem dann sehr leicht zur Selbsterregung, wenn im Gitter- wie Anodenkreis große Selbstinduktionen liegen. Dann kann sich die Eigenfrequenz des aus diesen beiden Spulen und der Kapazität C_{ga} bestehenden Kreises erregen. Liegen auf Gitter- und Anodenseite gleich abgestimmte Resonanzkreise, wie es bei vielen Verstärkern der Fall ist, so setzt die

---

[1]) E. Schrader, Jahrb. f. drahtl. Telegr. **24**, 27. 1924; M. v. Ardenne u. W. Stoff, Jarhb. f. drahtl. Telegr. **30**, 86. 1927.



Selbsterregung noch leichter ein, und läßt sich vor allem bei höheren Frequenzen nur sehr schwer vermeiden. In diesem Falle erregt sich immer eine Frequenz, für die beide Kreise noch induktiv sind[1]). Die Selbsterregung kann dann ohne besondere Entkopplungsglieder nur unterdrückt werden, indem beide Kreise gegeneinander verstimmt werden.

Bei Hochfrequenzverstärkern (entsprechend Fig. 120) ist jedoch eine Unterdrückung der Selbsterregung durch einfache Verstimmung der beiden Schwingungskreise nicht mehr möglich, da diese zur Erreichung genügend hoher Widerstände unbedingt in Resonanz sein müssen. Es machen sich dann vielmehr andere Maßnehmen erforderlich, auf die im folgenden noch näher eingegangen werden soll.

Der eine mögliche Weg, der von Hull und Williams[2]) beschritten wurde, besteht in einer möglichst weitgehenden Verkleinerung der Gitter-Anodenkapazität. Wie bereits beschrieben wurde (S. 363), läßt sich dies bei Doppelgitterröhren in der Schutznetzschaltung erreichen, wenn das Schutznetz die Anode vollständig umgibt, so daß nur verschwindend wenig Kraftlinien zwischen Gitter-Kathode und Anode verlaufen können. Auf diesem Wege gelingt es, die statische Gitter-Anodenkapazität, die bei normalen Röhren ca. $1-5\,\mu\mu$F beträgt, im günstigsten Falle bis auf 0,006 $\mu\mu$F zu verringern, so daß mit diesen Rohren bei sorgfältigem Aufbau der äußeren Schaltung Verstärkungen bis zu Frequenzen von $3 \cdot 10^7$ Hertz noch ohne Anzeichen von Rückkopplung ausgeführt werden können. Allerdings ist dabei zu beachten, daß alle auch außerhalb der Röhre liegenden Kapazitäten zwischen den Gitter- und Anodenzuleitungen ebenso wie die inneren Rohrkapazitäten wirken, und weitgehend beseitigt werden müssen. Es ist deshalb, wie noch im nächsten Abschnitt näher auseinander gesetzt werden soll, eine sehr sorgfältige Abschirmung (sowohl induktiv wie kapazitiv) des Anodenkreises gegen den Gitterkreis notwendig, was am besten durch vollkommene metallische Kapselung der einzelnen Stufen evtl. auch durch nochmalige Kapselung aller einzelnen Schaltelemente (Schwingungskreise, Röhren und dergleichen) erreicht wird. Neuerdings scheinen sich solche Schutznetzröhren besonders in Amerika einzubürgern. Zur Vermeidung der äußeren Kapazität zwischen Gitter- und Anodenzuleitungen werden diese Rohre mit getrennter Anodenausführung am Kopf des Rohres versehen und bei Kaskadenverstärkern in die metallische Schutzgehäuse so eingebaut,

---

[1]) H. Rukop und J. Hausser-Ganswindt, ZS. f. techn. Phys. 4, 101, 1923; H. Barkhausen, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 21, 198, 1923.

[2]) A. W. Hull und N. H. Williams, Phys. Rev. 27, 433. 1926 und 27, 439, 1926.



daß die eine Hälfte des Rohres mit Gitter- und Kathodenzuführungen im Gehäuse der ersten Stufe liegt, während die Anodenseite bereits in die nächste Stufe hereinragt. Wie HULL[1]) berichtet, läßt sich mit solchen Rohren und gering gedämpften Schwingungskreisen ohne weitere Entkopplungseinrichtungen bei 50000 Hertz eine 200fache, bei 10^6 Hertz eine 40fache und bei 10^7 Hertz immer noch eine 7fache Spannungsverstärkung pro Rohr erreichen. Bei 10^7 Hertz ergab ein Fünfröhrenverstärker, der mit solchen Schutznetzröhren ausgerüstet war, noch vollkommen betriebssicher eine 10000—15000fache Spannungsverstärkung.

b) Die Neutrodynisierung. Normalerweise wird jedoch zur Unterdrückung der Selbsterregung über die Gitter-Anodenkapazität die wohl zu-

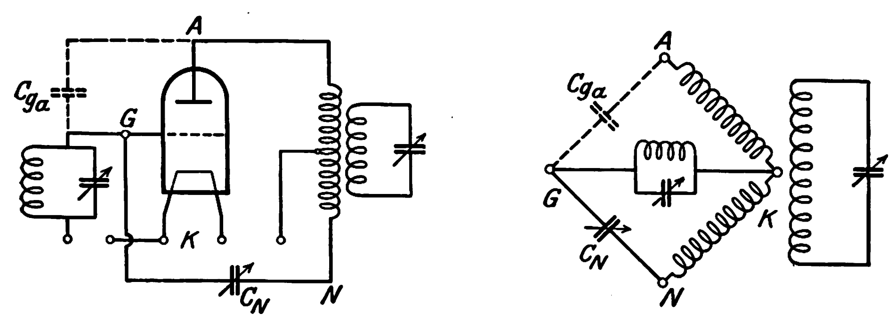


Fig. 126. Neutrodyneschaltung.

erst von HAZELTINE[2]) vorgeschlagene Neutralisierung (Neutrodynisierung) mit Hilfe einer Brückenschaltung verwendet, da sich diese mit jedem normalen Rohr ausführen läßt und dabei in gleichem Maße wie die inneren Röhrenkapazitäten auch die Kapazitäten der äußeren Schaltelemente mit unschädlich gemacht werden. Bei der Neutrodynisierung wird dem Gitter auf einem an sich beliebigen Wege eine Ladung zugeführt, welche die Ladung, die dem Gitter von der Anodenseite her über die Gitter-Anodenkapazität zufließt, in jedem Augenblicke gerade kompensiert und dadurch die störende Wirkung der Gitter-Anodenkapazität völlig beseitigt. Wohl fast immer erfolgt die Zuführung dieser Ladung über einen Neutralisierungskondensator C_n, welcher das Gitter mit einem Punkte verbindet, der ein der Anode gerade entgegengesetztes Potential besitzt. In Fig. 126 ist prinzipiell eine der möglichen Schaltungen für ein Rohr mit abgestimmtem Gitter- und Anodenkreis dargestellt[3]). Das danebenstehende Ersatzschema zeigt, daß es sich um eine Brücken-

[1]) A. W. HULL, Phys. Rev. 27, 439, 1926.
[2]) J. F. DREYER jr. und R. H. MANSON, Proc. Inst. Rad. Eng. 14, 217. 1926.
[3]) W. KUMMERER, E. N. T. 3, 408. 1926.

schaltung handelt. Bei abgeglichener Brücke (falls die Anodenselbstinduktion in der Mitte abgezweigt wird, ist dies für $C_{ga} = C_n$ der Fall) bleibt das Potential des Gitters von Schwankungen der Spannung zwischen A und N unbeeinflußt; außerdem bleibt auch eine Änderung der Abstimmung des Anodenkreises ohne Einfluß auf die Abstimmung des Gitterkreises. Letzteres ist vor allem bei fremdgesteuerten Sendern, bei denen Belastungsänderungen keine Rückwirkung auf die Frequenz der Steuerstufe besitzen sollen, von Wichtigkeit.

Bei der praktischen Abstimmung einer Neutrodyneschaltung, lassen sich verschiedene Wege einschlagen. Handelt es sich um einen Verstärker für Signalströme, so ist es das einfachste, diesen nach ungefährer Einstellung des Neutralisierungskondensators (bis keine Selbsterregung mehr einsetzt) auf die betreffende Frequenz abzustimmen, so daß die Signale am Ausgang des Verstärkers wahrgenommen werden können. Darauf werden nacheinander die Heizungen der einzelnen Rohre abgestellt und die zugehörigen Neutrodynekondensatoren auf das Minimum der Empfangslautstärke eingestellt. Bei gutem symmetrischen Aufbau der Schaltung und guter Abschirmung der einzelnen Stufen läßt sich so eine fast vollkommene Entkoppelung erreichen, so daß beim Abschalten der Heizung eines Rohres der Empfang vollkommen verschwindet. Am besten läßt sich diese Symmetrie erreichen wenn die Anodenspule entsprechend Fig. 126 in zwei gleiche Teile zerlegt ist. Die Neutralisierung bleibt dann auch bei Änderungen der Kapazitäten der Schwingungskreise weitgehend erhalten.

Bei Verstärkern für größere Hochfrequenzleistungen, bei denen genügend Energie zur Verfügung steht, wird die Neutralisierung besser vorgenommen, indem bei geheitzter Kathode des betreffenden Rohres aber abgeschalteten Anodenspannung C_n solange verändert wird, bis ein Detektorkreis, der mit der Anodenselbstinduktion gekoppelt ist, ein Minimum an Hochfrequenzenergie auf der Anodenseite anzeigt. Andere Methoden, die ebenfalls bei größeren Leistungsverstärkern viel angewendet werden[1]), beruhen auf den Zieh- und Springerscheinungen gekoppelter Kreise. So ändert sich z. B. der Gittergleichstrom[2]) eines normal geheizten Rohres, daß keine Anodenspannung besitzt und dessen Anodenzuleitung durch einen Blockkondensator unterbrochen ist, bei Abstimmung des Anodenkreises sprunghaft, solange noch eine Kopplung durch die Gitter-Anodenkapazi-

[1]) W. Kummerer, E. N. T. 3, 408. 1926.

[2]) Bei Verstärkern für größere Leistungen, bei denen es auf Verzerrung nicht ankommt, wie sie z. B. bei kristallgesteuerten Kurzwellensendern verwendet werden, wird man zwecks besserer Ausnutzung der Rohre immer einen gewissen Gitterstrom zulassen.



tät besteht. Das beste Zeichen für gute Neutralisierung eines solchen Verstärkers scheint es aber zu sein, wenn sich bei einer Änderung der Abstimmung des Anodenkreises unter normalen Betriebsverhältnissen (allerdings darf dem Verstärker dabei keine Energie entnommen werden) keinerlei sprunghafte Änderungen des Anoden- und Gittergleichstromes zeigen und das Maximum des Gitterstromes mit dem Minimum des Anodenstromes zusammenfällt. Bei allen diesen Neutralisierungsmethoden ist darauf zu achten, daß besonders bei kurzen Wellen der Neutrodynekondensator einen Einfluß auf die Abstimmung der Schwingungskreise hat, so daß diese bei der Neutralisierung immer wieder von neuem mit nachgestimmt werden müssen.

Durch die Neutrodynisierung kann jedoch nur die Rückkopplung über die Gitter-Anodenkapazität unschädlich gemacht werden. Außer dieser Kopplung bestehen aber noch weitere kapazitive wie induktive Kopplungen zwischen den äußeren Schaltelementen der einzelnen Stufen

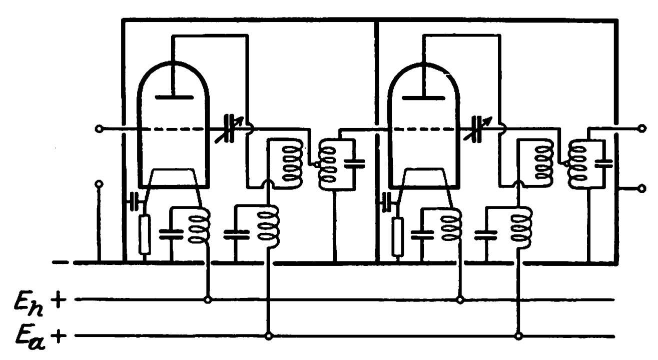


Fig. 127. Neutrodyne-Hochfrequenzverstärker.

eines Verstärkers, die bei Kaskadenschaltung mehrerer Stufen vor allem wieder bei Hochfrequenz leicht zur Selbsterregung führen können. Ähnlich wie bei der eben beschriebenen Neutralisierung der Gitter-Anodenkapazität lassen sich zwar auch diese Kopplungen durch besondere Hilfselemente kompensieren, jedoch bereitet diese Entkopplung vor allem wegen ihrer Frequenzabhängigkeit bedeutend größere Schwierigkeiten. Man wird daher im allgemeinen zu dem außerdem einfacheren Mittel greifen, jede Stufe eines Kaskadenverstärkers durch einen vollständig geschlossenen und geerdeten Metallpanzer gegen jede Störkopplung von außen abzuschirmen. Um die Wirbelstromverluste in der Panzerung möglichst gering zu halten, muß man diese aus einem gut leitenden Material z. B. Cu herstellen. Nur in Ausnahmefällen wird man zur Erzielung auch einer guten magnetischen Abschirmung evtl. einen Eisenpanzer verwenden.

In Fig. 127 ist ein aus zwei Stufen bestehender gekapselter Neutrodyneverstärker schematisch dargestellt. Jede Stufe ist für sich in einem Cu-Kasten untergebracht. Die Kopplung zwischen Anoden- und Gitterkreis erfolgt induktiv durch einen auf der Sekundärseite abgestimmten Transformator[1]). Dabei fallen die Gitterkondensatoren und Gitterableitewiderstände fort, und die Neutralisierungsspannung kann direkt von der Sekundärseite des Transformators abgegriffen werden. (Die notwendige negative Gittervorspannung wird wiederum durch Widerstände in der negativen Heizstromleitung erzeugt.) Werden bei Drei- oder Vierröhrenverstärkern gemeinsame Batterien für alle Rohre verwendet, so muß noch besonders darauf geachtet werden, daß eine Rückkopplung über den inneren Widerstand der Anodenbatterie vermieden wird, indem diese evtl. unter Einschalten von Drosselspulen entsprechend Fig. 127 kapazitiv überbrückt wird, und der Anodentransformator so eingeschaltet wird, daß der Anodenwechselstrom in allen Anodenzuleitungen mit der gleichen Phase fließt[2]). Etwaige Widerstände in der Anodenbatterie wirken dann im Sinne einer Unterdrückung der Selbsterregung. Eine genauere Beschreibung eines ausgeführten Neutrodyne-Hochfrequenzverstärkers siehe bei Dreyer und Manson[3]).

§ 4. Verstärkerschaltungen mit Rückkoppelung.

a) Entdämpfung. Wir hatten bereits im vorigen Paragraph gesehen, daß durch die Rückkopplung eine bedeutende Erhöhung der Verstärkung erzielt werden kann, wobei allerdings gleichzeitig wegen der außerordentlichen Frequenzabhängigkeit der normalen Rückkopplungsschaltungen auch die Selektivität des Verstärkers im gleichen Maße erhöht wird. Die Rückkopplung kann daher nur dann zur Entdämpfung verwendet werden, wenn es sich um die Verstärkung einer Frequenz bzw. eines schmalen Frequenzbereiches handelt, wie z. B. beim Empfang drahtloser Signale. In vielen Fällen, z. B. bei der Verstärkung kurzer Wellen ist die Anwendung der Rückkopplung zur Erzielung genügend hoher Resonanzwiderstände und damit einer ausreichenden Verstärkung im allgemeinen sogar notwendig.

Am meisten verwendet wird zur Entdämpfung die rein induktive Rückkopplung, die auf einfachem Wege, z. B. durch Kopplung der

[1]) Eine genauere Untersuchung über die günstigste Kopplung des Transformators, sowie über die Vorteile der sekundärseitigen Abstimmung hat H. Kafka, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 30, 44. 1927 ausgeführt.

[2]) Über die Wirkung solcher Rückkopplungen siehe: J. E. Anderson, Proc. Inst. Rad. Eng. 15, 195. 1927.

[3]) J. F. Dreyer und R. H. Manson, Proc. Inst. Rad. Eng. 14, 217. 1926.



Gitter- und Anodenkreisselbstinduktionen der Schaltung nach Fig. 125 erreicht werden kann. Bei richtiger Polung dieser Spulen (es ist zu zu beachten, daß die Anodenwechselspannung wenigstens bei phasenreiner Belastung der Anodenseite 180° Phasenverschiebung gegen die Gitterwechselspannung besitzt) ist dann ohne weiteres die primäre Gitterwechselspannung e_g und die Rückkopplungsspannung e'_g in Phase. Angenähert will sich dann immer die Resonanzfrequenz dieser Kreise erregen, so daß bei zur Selbsterregung nicht ausreichender Kopplung die Entdämpfung für diese Frequenz am wirksamsten ist. Mit gleichem Erfolge läßt sich auch eine kapazitive Rückkopplung benutzen, wobei z. B. die Schaltung nach Fig. 126 verwendet werden kann. Denn durch entsprechende Wahl der Kapazität C_n kann die Rückkopplung in weiten Grenzen sehr fein verändert werden. Letztere Schaltung hat sich besonders bei kurzen Wellen gut bewährt (siehe Kap. 3, § 2). Eine nähere Diskussion und graphische Bestimmung der Rückkopplungswirkung siehe bei Lange[1]). Im einzelnen soll jedoch auf die Rückkopplung erst bei Besprechung der Sender weiter eingegangen werden.

Um bei Anwendung der Rückkopplung die maximal mögliche Verstärkung erreichen zu können, ist es nötig, diese bis dicht an den Punkt, in dem die Selbsterregung einsetzt, zu steigern. Dazu ist eine außerordentlich feine Einstellung der Rückkopplung erforderlich, die durch besondere Koppelelemente (Spulen oder Kondensatoren) erreicht werden kann oder auch durch geringe Änderungen der Heizung, wobei die Steilheit des betreffenden Arbeitspunktes und damit auch der Rückkopplungsgrad beeinflußt wird. Allerdings ist es wegen der Instabilität, die bei geringen Änderungen des betreffenden Zustandes dann leicht einsetzt, und vor allem wegen der sehr langen Einschwingzeiten solcher stark entdämpfter Kreise und der dadurch hervorgerufenen Verzerrung der übertragenen Signale im

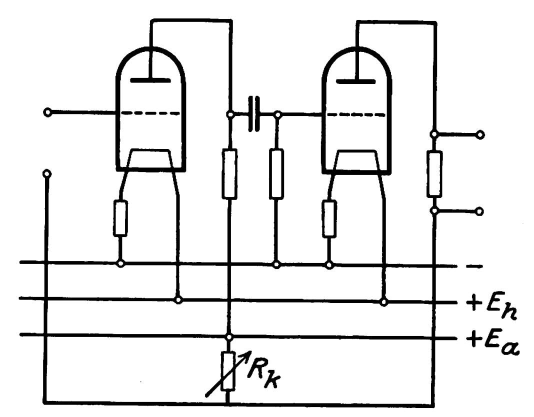


Fig. 128. Widerstandsverstärker mit Ohmscher Rückkopplung (mit Gitterkondensator). (Siehe Anm. 2, nächste Seite.)

---

[1]) E. H. Lange, Phil. Mag. 50, 750. 1925.

allgemeinen nicht ratsam, die Rückkopplung bis zu diesem Grade zu steigern[1]).

In ziemlich weitgehendem Maße von der Frequenz unabhängig ist nur die Rückkopplung durch rein Ohmsche Widerstände, wie sie bei Widerstandsverstärkern angewendet werden kann. In Fig. 128 u. 129 sind zwei Schaltungen mit und ohne Gitterkondensatoren[2]) wiedergegeben. Durch diese Ohmsche Rückkopplung läßt sich die Verstärkung über einen großen Frequenzbereich vollkommen gleichmäßig und betriebssicher um ein Mehrfaches erhöhen. Mit Schaltung Fig. 129, die allerdings getrennte Anodenbatterien erfordert, lassen sich dabei wegen des Fehlens der Gitterkondensatoren auch Gleichstromsignale verstärken.

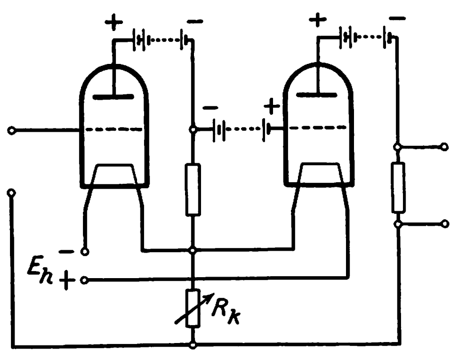


Fig. 129. Widerstandsverstärker mit Ohmscher Rückkopplung (ohne Gitterkondensator).

b) Überentdämpfung. Die geschilderten Nachteile einer festen Rückkopplung (geringe Betriebssicherheit und starke Verzerrung) lassen sich wenigsten zu einem Teil durch das von Armstrong[3]) angegebene Prinzip der Überentdämpfung beseitigen, mit dem gegenüber der normalen Entdämpfung noch ein beträchtlicher Gewinn an Verstärkung zu erzielen ist. Das Prinzip dieser Überentdämpfung ist es, den Arbeitspunkt und die Rückkopplung des betreffenden Verstärkers so einzustellen, daß im Ruhezustand keine Selbsterregung einsetzen kann, der Verstärker also noch einen positiven Dämpfungswiderstand besitzt. Durch einen periodischen Eingriff wird nun die Dämpfung so verändert, daß sie ebenfalls periodisch um diesen positiven Mittelwert pendelt und kurzzeitig abwechselnd negative und stärker positive Momentanwerte annimmt. Während der Periode der negativen Dämpfung beginnt sich der Verstärker durch zufällige Schwankungen der Heizung oder der Betriebsspannungen angestoßen, mit seiner Eigenfrequenz

[1]) Näheren Aufschluß über die Eignung von Empfängerröhren in Rückkopplungsschaltungen geben auch die Reißdiagramme, die im nächsten Kapitel bei Besprechung der Sender gebracht werden.

[2]) W. H. Eccles und F. W. Jordan, Elektrician 83, 298. 1919. Bei der Schaltung nach Fig. 128 muß allerdings auch das Gitter des Eingangsrohres gegen die Anodenspannung noch durch einen Blockkondensator oder durch entspr. negative Vorspannung geschützt werden.

[3]) E. H. Armstrong, Proc. Inst. Rad. Eng. 10, 244. 1922.

selbst zu erregen. Dabei ist, wie HULBURT[1]) gezeigt hat, die Amplitude, auf die sich die Selbsterregung aufschaukeln kann, um so größer, je länger die Zeitdauer der negativen Dämpfung ist und direkt proportional zur Stärke des Erregerstoßes. Wird daher dem Gitter von außen eine Spannung der Selbsterregungs-Frequenz zugeführt, so führt der Verstärker der Höhe dieser Spannung direkt proportionale Schwingungen aus. Auf die Periode der negativen Dämpfung folgt eine Periode stärkerer positiver Dämpfung, in der die beginnende Selbsterregung wieder unterdrückt wird. Die Verstärkung, das ist hier das Verhältnis der Amplitude der ankommenden Signale zur Amplitude der Selbsterregung, ist daher um so größer, je weiter die zu verstärkende Frequenz und die Frequenz der Dämpfungsschwankungen voneinander entfernt sind.

Die Schwankungen der Dämpfung können nun dadurch erreicht werden, daß der Gitter- oder Anodengleichspannung, die so gewählt sein müssen, daß der Ruhepunkt an einem gekrümmten Teil der Kennlinie liegt, wo die Steilheit geringer als im mittleren Teil ist, eine Hilfsfrequenz überlagert wird. Wird nun die Rückkopplung für den Ruhepunkt gerade an die Grenze der Selbsterregung eingestellt, so wird diese immer in der Halbperiode der Hilfsfrequenz einzusetzen beginnen, in der sich der Arbeitspunkt an einer steileren Stelle der Kennlinie befindet. (Der Einfluß der Steilheit auf das Einsetzen der Schwingung wird in Kap. 3, § 2e behandelt), während die Dämpfung in der anderen Halbperiode vergrößert wird. Die Amplitude der Hilfsfrequenz muß dabei so gewählt werden, daß der Arbeitspunkt nicht über den mittleren Teil der Kennlinie hinaus in das Gebiet wieder abnehmbarer Steilheit verschoben wird.

Die Frequenz der Dämpfungsschwingungen richtet sich nach der Art der zu verstärkenden Signale. Sollen z. B. Telegraphierzeichen empfangen werden, so wird am vorteilhaftesten eine gut hörbare Hilfsfrequenz gewählt. Da die hochfrequenten Signale im Takte der Hilfsfrequenz unterbrochen werden, können sie dann durch Gleichrichtung direkt hörbar gemacht werden. Bei Empfang von drahtloser Telephonie hingegen muß eine unhörbare Hilfsfrequenz (am besten ca. 15000 Hertz) gewählt werden, um eine Störung der Telephonie zu vermeiden.

Für die Funktion dieser Schaltung ist es belanglos, ob die Hilfsfrequenz durch einen besonderen Hilfssender oder mit dem Verstärkerrohr selbst hergestellt wird. Zur Ersparung von Röhren wird man vorteilhafter das Verstärkerrohr selbst dazu verwenden. Soll dieses außerdem auch noch als Gleichrichter (Audion) wirken, so ergibt sich die Schaltung Fig. 130. Der Gitterschwingungskreis I wird dabei auf die

[1]) E. O. HULBURT, Proc. Inst. Rad. Eng. **11**, 391. 1923.



zu verstärkende Hochfrequenz abgestimmt. Die hochfrequente Rückkopplung geschieht induktiv durch eine Spule im Anodenkreis, während die Hilfsfrequenz durch Rückkopplung über die Gitter-Anodenkapazität und die beiden gleich abgestimmten Schwingungskreise II und III (bei nicht ausreichender Rückkopplung durch die Gitter-Anodenkapazität können diese auch induktiv miteinander gekoppelt werden) erzeugt wird. Die Gleichrichtung erfolgt durch den im Gitterkreis liegenden Blockkondensator mit Ableitewiderstand (näheres über die Audionschaltung siehe Kap. 4, § 2b). Mit dieser Schaltung lassen sich mit einem Rohr außerordentlich hohe Verstärkungen erreichen. Allerdings ist die Bedienung verhältnismäßig schwierig, da die Rückkopplungen für beide Frequenzen sehr genau einen bestimmten Wert besitzen müssen, und schließlich ist vor allem bei größeren Lautstärken doch eine Verzerrung der Signale zu beobachten[1]).

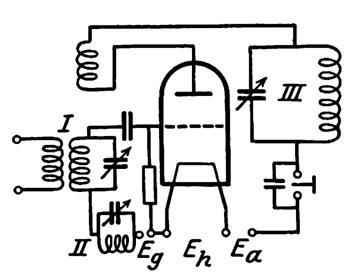


Fig. 130. Superregenerativschaltung nach ARMSTRONG.

Auf etwas anderem Wege wurden die Schwankungen der Dämpfung von FLEWELLING erzeugt. Dieser benutzt zur Verschiebung des Arbeitspunktes die Pendelungen, die an Sendern mit blockiertem Gitter bei großen Ableitewiderständen und genügender Rückkopplung zu beobachten sind. Auf diese Pendelerscheinungen soll jedoch erst in einem späteren Kapitel eingegangenen werden (siehe Kap. 3, § 4c).

DRITTES KAPITEL.

Die Elektronenröhren als Schwingungserzeuger.

Im vorigen Kapitel ist gezeigt worden, daß ein Wechselstromverstärker zu einem Wechselstromerzeuger gemacht werden kann, wenn durch eine geeignete Rückkopplung (MEISSNER)[2]) dafür gesorgt wird, daß ein Teil der verstärkten Energie zum Eingangskreis zurückgelangen kann. In den Elektronenröhren ist uns daher ein Generator gegeben, der vor allem wegen seiner Einfachheit und der Konstanz sowie leichten Veränderlichkeit seiner Frequenz zurzeit von keinem anderen Generator vor allem im Bereich der höchsten Frequenzen übertroffen wird und wohl auch kaum übertroffen werden kann.

---

[1]) Über die gleichzeitige Erregung zweier Schwingungen in einer Dreielektrodenröhre siehe H. MÖGEL, Jahrb. drahtl. Telegr. 31, 33 und 72. 1928.

[2]) A. MEISSNER, D. R. P. 291604, 10. 4. 1913.

Bevor wir jedoch auf das eigentliche Problem der Schwingungserzeugung übergehen können, muß die Leistungsbilanz des Röhrensenders diskutiert werden. Zu bemerken ist noch, daß in diesem Artikel zwei an sich wichtige Teilgebiete nicht behandelt werden sollen. Es sind dies die Zieh- und Springerscheinungen beim Zwischenkreissender, sowie die Erzeugung sehr kurzer Wellen nach der Methode von BARKHAUSEN und KURZ, die beide in Band 17 dieses Handbuches aufgenommen sind.

§ 1. Die Leistungsbilanz des Röhrensenders.

Das Problem des Röhrensenders ist völlig anders geartet als das bisher besprochene Problem der Verstärker. Bei letzteren sollte mit einer möglichst geringen Anfangsleistung (bez. Spannung) eine möglichst hohe Ausgangsleistung (bez. Spannung) d. h. eine große Verstärkung erzielt werden, was nur durch weitgehende Unterdrückung der Gitterverluste des Rohres zu erreichen war. Bei den Röhrensendern hingegen spielt die Verstärkung und damit auch die Gitterleistung, wenigstens solange letztere nicht übermäßig groß wird, nur eine untergeordnete Rolle, so daß man darauf verzichtet, mit negativem Gitterpotential zu arbeiten und einen gewissen Gitterstrom zuläßt. Bei Röhrensendern lautet vielmehr die Aufgabe, einen möglichst guten Wirkungsgrad in der Umformung der von der Röhre aufgenommenen Gleichstromleistung in Wechselstromleistung zu erzielen. Diese Aufgabe wird nun in erster Linie nicht wegen der Energiekosten gestellt, sondern vor allem deshalb, weil die Verluste, die bei der Umformung auftreten, hauptsächlich als Wärmeverluste von der Anode des Rohres aufgenommen werden müssen, und diese nur eine bestimmte, für jede Rohrtype maximal gegebene Wärmeleistung abzustrahlen oder an eine Kühlflüssigkeit abzuleiten imstande ist. Mit einer bestimmten Rohrtype kann daher eine um so größere Wechselstromleistung erzeugt werden, je weiter sich die prozentualen Wärmeverluste herabdrücken lassen.

Die Leistungsbilanz einer Röhre ist verhältnismäßig einfach aufzustellen. Die gesamte aufgenommene Gleichstromleistung L ist gleich dem Produkt aus Gleichstrom I_a und Gleichspannung E_a also $L = E_a \cdot I_a$. Von dieser Leistung wird ein Teil als Schwingungsleistung $\mathfrak{L}$ in dem im Anodenkreis liegenden äußeren Widerstand verbraucht, während der Rest als Wärmeleistung Q von der Anode aufgenommen wird. Q wird für jeden Augenblick durch das Produkt aus dem Momentanwert des wirklich fließenden Anodenstromes i_a und der wirklich an der Anode liegenden Spannung e_a dargestellt. Daraus folgt schon ohne weiteres die Hauptbedingung für die Leistungsbilanz des Röhrensenders:



Das Produkt $e_a \cdot i_a$ der Momentanwerte von Anodenstrom und Anodenspannung muß für jeden Augenblick im Verhältnis zu dem Produkt $E_a \cdot I_a$ möglichst klein gehalten werden.

a) Strom- und Spannungsaussteuerung. Betrachten wir zuerst zur genaueren Diskussion dieser Bedingung einen Röhrenkreis (Fig. 131), bei dem die Anode durch einen äußeren Wechselstromwiderstand $\mathfrak{R}_a$ belastet ist. Wird durch einen an sich beliebig gearteten Vorgang z. B. durch periodische Veränderung der Steuerspannung im Anodenkreis der Röhre ein rein sinusförmiger Anodenwechselstrom $\mathfrak{J}_a$ erzeugt, der durch Überlagerung mit dem Anodengleichstrom den tatsächlichen Anodenstrom ergibt, so entsteht am äußeren Widerstand $\mathfrak{R}_a$ eine ebenfalls sinusförmige Wechselspannung $\mathfrak{E}_a = \mathfrak{J}_a \mathfrak{R}_a$ mit dem Momentanwert $e_a = \mathfrak{R}_a \cdot i_a$ und mit solchen Vorzeichen, daß die Gleichspannung um e_a vermindert wird. Für die resultierenden Momentanwerte an der Anode gilt daher $e_a = E_a - e_a$ dagegen $i_a = J_a + i_a$. Die tatsächliche Anodenspannung nimmt also auf um so kleinere Werte ab, je größer der Spannungsabfall im äußeren Widerstand gemacht wird. Ist $\mathfrak{R}_a$ rein ohmisch, so fällt das Minimum der Anodenspannung mit dem Maximum des Anodenstromes zusammen und umgekehrt, während beide zeitlich gegeneinander verschoben sind, wenn $\mathfrak{R}_a$ einen Phasenwinkel besitzt. Die Gitterwechselspannung hingegen, die für die Leistungsbilanz direkt keine Rolle spielt, ist bei rein ohmischem $\mathfrak{R}_a$ mit dem Anodenstrom phasengleich, so daß in diesem Falle die Wechselspannungen an Anode und Gitter 180^0 Phasenverschiebung besitzen und die tatsächliche Gitterspannung immer dann im Maximum ist, wenn sich die Anodenspannung im Minimum befindet. Der Ausdruck für die Steuerwechselspannung, die nach den früheren Betrachtungen für die Größe von $\mathfrak{J}_a$ maßgebend ist, muß daher lauten

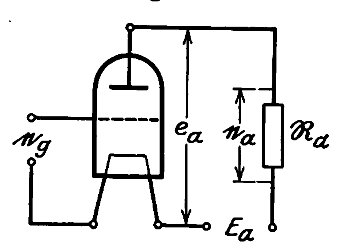


Fig. 131. Prinzipielle Röhrensenderschaltung.

$$\mathfrak{E}_{st} = \mathfrak{E}_g - D\mathfrak{E}_a.$$

In Fig. 132 ist Strom- und Spannungsverlauf an der Röhre für einen Fall mit rein ohmischem Widerstand $\mathfrak{R}_a$ dargestellt, wenn der Arbeitspunkt in der Mitte der Steuerkennlinie liegt und die Steuerwechselspannung nur den geradlinigen Teil der Kennlinie überstreicht. Die während einer Periode der Wechselspannung an der Anode entwickelte Wärme kann durch Integration des Produktes $e_a \cdot i_a$ über diese Zeit-

dauer erhalten werden; sie entspricht der schraffierten Fläche im Leistungsdiagramm Fig. 132. Trotzdem die Schwankungen von e_a und i_a eine Phasenverschiebung von 180^0 besitzen, ist wegen der ungenügenden Aussteuerung von Strom und Spannung die Wärmeentwicklung an der Anode noch bedeutend größer als die abgegebene Wechselstromleistung. Ist der äußere Widerstand nicht rein ohmisch, so nimmt die Wärmeleistung wegen der Phasenverschiebung zwischen Anodenwechselstrom und Anodenwechselspannung noch über dieses Maß zu.

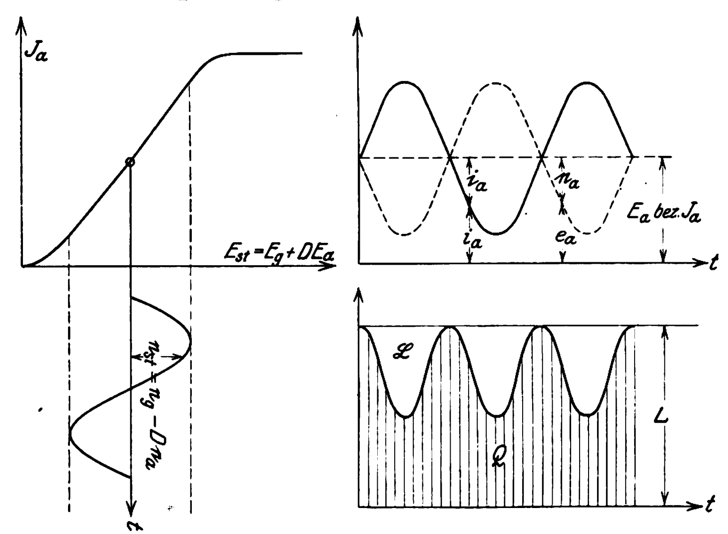


Fig. 132. Strom- und Spannungsverlauf und Wärmeverluste beim Röhrensender. (Belastungswiderstand R_a rein ohmisch.)

Eine Herabminderung der Wärmeverluste ist nur durch eine Vergrößerung der Aussteuerung von Strom und Spannung möglich. Das Produkt $e_a \cdot i_a$ läßt sich sogar für jeden Zeitmoment vollkommen zu Null machen, wenn bei rein ohmischem $\mathfrak{R}_a$ Strom und Spannung an der Anode einen ideal mäanderförmigen Kurvenverlauf besitzen und sich sprunghaft zwischen Null und einem Maximalwert ändern. Es sinkt dann während der Periode, in welcher überhaupt ein Anodenstrom fließt, die Anodenspannung völlig auf Null ab und umgekehrt. In einer detaillierteren Formulierung als oben lautet daher die hauptsächlichste Betriebsbedingung des Röhrensenders (A. Meissner, H. Rukop, H. Barkhausen): Der äußere Belastungswiderstand soll möglichst rein ohmisch sein. Durch die Wahl seiner Größe, sowie durch die Wahl des Arbeitspunktes auf der Kennlinie und die Größe der Stromaussteuerung ist dafür zu sorgen, daß zu den Zeiten, in denen ein

Anodenstrom fließt, die Anodenspannung möglichst klein wird und umgekehrt.

Wie weit läßt sich diese Bedingung durch die Betriebsverhältnisse nun tatsächlich erfüllen? Für den Stromverlauf kann die oben als günstigste Kurvenform gekennzeichnete Mäandergestalt wegen der Ventilwirkung der Röhre und der Sättigung der Emission leicht erreicht werden. Denn durch eine genügend hohe Steuerwechselspannung ($\mathfrak{E}_{st} = \mathfrak{E}_g - D\,\mathfrak{E}_a$) braucht nur dafür gesorgt zu werden, daß der Strom zwischen den Werten Null und I_s hin und her pendelt. Liegt der Arbeitspunkt in der Mitte der Kennlinie, so genügt dazu, wie Fig. 133 zeigt, bereits ein Effektivwert von $\mathfrak{E}_{st} \approx \frac{E_s}{2}$.

Bei weitem nicht so günstig liegen die Verhältnisse bei der Anodenspannung. Wir sahen im Kapitel 1, bei Besprechung der Stromver-

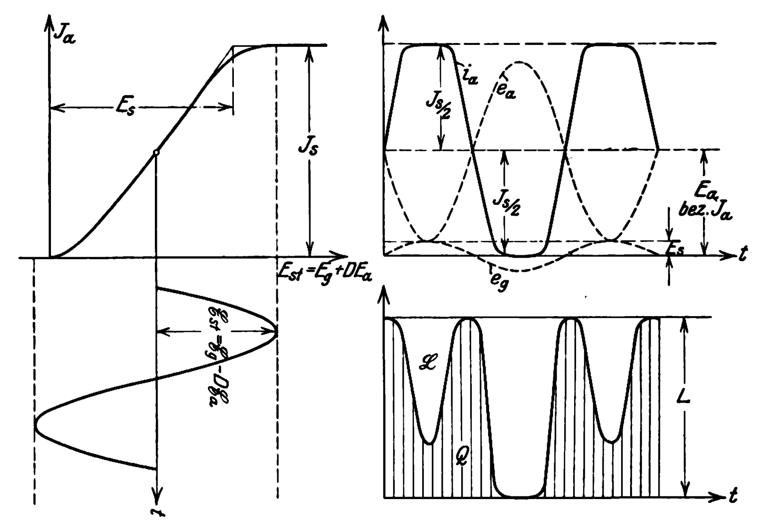


Fig. 133. Volle Strom- und Spannungsaussteuerung.

teilung, daß sich bei einer Dreielektrodenröhre der Emissionsstrom auf Gitter und Anode verteilt und im wesentlichen zu der Elektrode fließt, welche die höhere Spannung besitzt. Nun ist die Anodenspannung immer dann gerade am niedrigsten, wenn die Gitterspannung positiv ist. Um zu verhindern, daß in dieser Zeit der Emissionsstrom überwiegend zum Gitter und nicht zur Anode fließt, darf die Anodenspannung im Gegensatz zum Strom nicht voll ausgesteuert werden. Die oberste Grenze der Spannungsaussteuerung ist vielmehr durch die Bedingung festgelegt, daß die Anodenspannung niemals unter den Wert der Gitterspannung herabsinken darf; e_a muß immer größer sein

als die Gittervorspannung plus Amplitude der Gitterwechselspannung. Um diesen Betrag möglichst niedrig zu halten, werden die Senderohre mit kleinem Durchgriff gebaut. In dem Ausdruck für die Steuerspannung kann dann das Glied $D\mathfrak{E}_a$ in erster Annäherung vernachlässigt werden, so daß die Gitterwechselspannung im Maximum etwas größer als E_s gemacht werden muß. Dieser Wert stellt auch die Grenze dar, unter welchen die Anodenspannung niemals sinken soll. Die maximale Amplitude der Wechselspannung am Schwingungskreis ergibt sich daraus zu $\mathfrak{E}_a = E_a - E_s$.

Zu dieser für die Erwärmung der Anode recht ungünstigen Beschränkung der Spannungsaussteuerung kommt noch hinzu, daß es im Gegensatz zum Stromverlauf praktisch nicht möglich ist, einen eckigen Verlauf der Anodenspannung zu erreichen. Bei allen praktisch brauchbaren Schaltungen besteht der Belastungswiderstand der Röhren aus einem Schwingungskreis von parallel geschalteter Induktivität L und Kapazität C, dessen Resonanzfrequenz mit der Betriebsfrequenz des Senders zusammenfällt. Ein solcher Schwingungskreis stellt nur für seine Resonanzfrequenz einen genügend hohen rein ohmischen Widerstand von der Größe $\frac{L}{CR}$ dar, für alle anderen Frequenzen jedoch einen entsprechend dem Verlauf der Resonanzkurve kleineren Scheinwiderstand mit einer kapazitiven oder induktiven Komponente. Dabei bedeutet R den Ohmschen Widerstand des Schwingungskreises, der durch die Eigendämpfung des Kreises sowie durch die vom Verbraucher (meist induktiv) übertragene Dämpfung gebildet wird. Daher kann auch ein Anodenstrom von völlig eckigem Kurvenverlauf nur eine fast rein sinusförmige Spannung am Schwingungskreis erzeugen, deren Größe von dessen Widerstand und von der Stärke der Amplitude abhängt, mit der die Resonanzfrequenz in dem Kurvenzug enthalten ist. Bei der Mäanderkurve ist diese z. B. 1,27mal größer als die Amplitude der Mäanderkurve selbst. Da die Größe der Wechselspannung durch die oben aufgestellte Grenzbedingung festgelegt war, ist daher bei gegebener Sättigung auch die optimale Größe des Schwingungswiderstandes gegeben. Ist $\mathfrak{R}_a$ kleiner als dieser Grenzwert, so wird die Anodenspannung nicht voll ausgesteuert, der Sender arbeitet im unterspannten Zustand. Ist $\mathfrak{R}_a$ größer, so sinkt die Anodenspannung auf zu kleine Werte ab und der Sender arbeitet im überspannten Zustand, auf den weiter unten noch näher einzugehen sein wird.

Der Strom $\mathfrak{J}_L$, der bei dieser Schaltung im Schwingungskreis selbst fließt, besitzt fast rein sinusförmige Kurvenform und berechnet sich aus dem Anodenwechselstrom $\mathfrak{J}_a$ (es sei damit immer die Komponente

der Resonanzfrequenz gemeint) mit Hilfe des logarithmischen Dekrementes d des Schwingungskreises zu $\mathfrak{J}_L = \mathfrak{J}_a \frac{\pi}{d}$. Für ein Dekrement $d = 0{,}1$ ist $\mathfrak{J}_L$ also ca. 30 mal größer als $\mathfrak{J}_a$. Dadurch erklärt sich auch die verhältnismäßig geringe Stärke der Oberwellen, die von den Röhrensendern an den Verbraucher geliefert wird. Bei völlig rechteckiger Anodenstromkurve z. B. ist von den Oberwellen die dritte harmonische am stärksten vertreten. Ihre Amplitude beträgt im Anodenkreis $33^0/_0$ der Grundfrequenz, im Schwingungskreis dagegen bei $d = 0{,}1$ nurmehr $1^0/_0$. Da die völlig eckige Stromkurve praktisch nicht erreicht wird, sind die Oberfrequenzen noch schwächer. Trotzdem ist in den allermeisten Fällen zur weiteren Verminderung der Oberfrequenzen eine nochmalige Selektion mit Hilfe abgestimmter Zwischenkreise notwendig, ehe die Energie dem Verbraucher zugeführt werden kann.

In Fig. 133 ist außer dem Stromverlauf auch der Spannungsverlauf an der Anode bei richtiger Dimensionierung des Schwingungskreiswiderstandes gezeichnet, sowie auch das Produkt $e_a \cdot i_a$ und die Gitterwechselspannung e_g für ein Rohr mit kleinem Durchgriff. Da dann die Steuerwechselspannung fast gleich der Gitterwechselspannung ist, muß der Effektivwert von e_g ungefähr gleich $\frac{E_s}{2}$ gemacht werden. Aus der schraffierten Fläche, die wiederum die an die Anode abgegebene Wärmeleistung darstellt, ist zu ersehen, daß die Wärmeverluste in der Hauptsache wegen des sinusförmigen Verlaufes von $\mathfrak{E}_a$ immer noch verhältnismäßig groß sind (sie betragen ca. $35^0/_0$ der aufgenommenen Leistung). Von verschiedenen Seiten (H. Rukop, H. J. Round) wurde daher vorgeschlagen, zur Erzielung auch einer eckigen Spannungskurve in die Anodenleitung nicht nur einen auf die Grundfrequenz abgestimmten Resonanzkreis, sondern eine Reihe weiterer Resonanzkreise einzuschalten, die auf die in der Stromkurve enthaltenen Oberfrequenzen abgestimmt sind. Dadurch läßt sich, wenn auch nur mit praktisch recht bedeutenden Komplikationen tatsächlich eine ganz bedeutende Verminderung der Wärmeverluste bis auf ca. 10% der aufgenommenen Gleichstromleistung erreichen.

Praktisch ist es jedoch bedeutend einfacher (H. Rukop und L. Fortescue), die Verbesserung des Wirkungsgrades durch eine Verschiebung des Arbeitspunktes in den unteren Teil der Kennlinie zu erreichen, so daß der Ruhestrom I_a des Rohres nur noch ca. $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{10}$ des Sättigungsstromes ausmacht. Dadurch wird erreicht, daß die stromlosen Pausen (Fig. 134) noch länger werden und die kürzeren Stromstöße in den Zeiten liegen, in denen die Anodenspannung schon unter den Betrag der Gleich-

spannung abgesunken ist. Die Amplitude der Gitterwechselspannung muß bei dieser Einstellung größer und ungefähr gleich E_s gemacht werden. Sind die Stromstöße und die Strompausen gleich lang, so läßt sich ein Wirkungsgrad von 70 bis 80% erreichen, so daß die Wärmeverluste nur noch 20 bis 30% der Gleichstromleistung ausmachen. Gegenüber der früheren Einstellung mit dem Arbeitspunkt in der Mitte der Kennlinie ergibt sich noch der Vorteil, daß beim Aussetzen der Schwingung die Gleichstromleistung, die sich dann nur in Wärme an

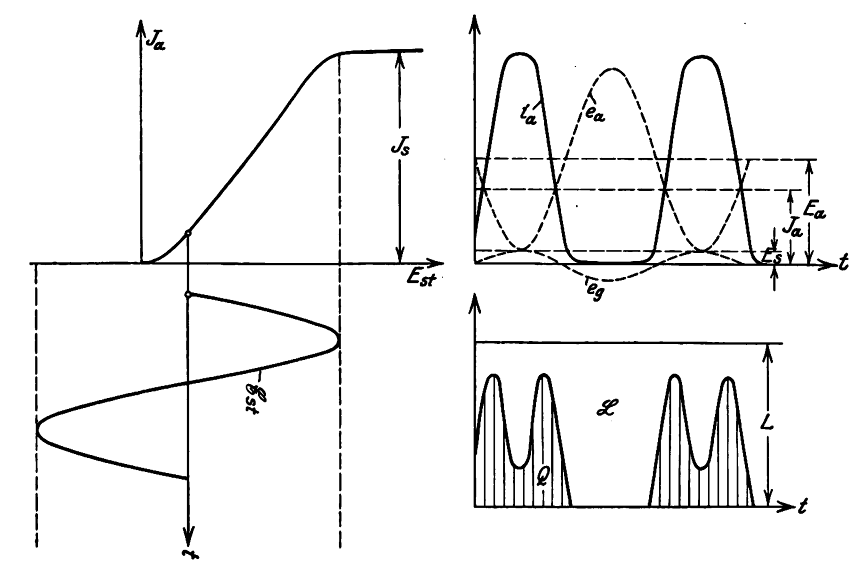


Fig. 134. Verschiebung des Arbeitspunktes in den unteren Teil der Kennlinie.

der Anode umsetzt, verhältnismäßig gering wird und eine Gefährdung der Röhre durch Überhitzung nicht zu befürchten ist. Im Betriebsfall bei voller Aussteuerung des Anodenstromes ist auch bei dieser Einstellung der aufgenommene Gleichstrom und damit auch die Amplitude von $\mathfrak{J}_a$ immer noch fast gleich dem halben Sättigungsstrom, so daß die Leistung des Senders nur unbeträchtlich zurückgeht.

Eine weitere Verbesserung des Wirkungsgrades läßt sich erreichen, indem der Arbeitspunkt noch weiter aus der Mitte der Kennlinie heraus bis in das Gebiet negativer Steuerspannung verschoben, die stromlose Zeit also noch länger gemacht wird[1]). Verhält sich diese zur Zeitdauer der Stromstöße wie 3 : 1, so läßt sich der Wirkungsgrad bis auf 94% steigern. Diese Verschiebung des Arbeitspunktes wird vorteilhaft durch Einschalten eines Widerstandes in die Gitterleitung, dem zum

[1]) H. BARKHAUSEN, Dienstschrift 1917; Elektronenröhren II.

Durchlaß des Wechselstromes ein Blockkondensator parallel gelegt werden muß, erreicht. Die notwendige negative Gittervorspannung wird dann vom Gittergleichstrom an diesem Widerstand erzeugt. Die Gleichstromaufnahme sinkt bei dieser Einstellung schon beträchtlich unter $\frac{I_s}{2}$ ab, so daß entweder I_s oder E_a gesteigert werden muß, um der Röhre die mit Rücksicht auf die Erwärmung mögliche Leistung entnehmen zu können.

b) Unterspannter und überspannter Betriebszustand. Aus obigen Betrachtungen geht hervor, daß fast für alle Kurvenformen des Anodenstromes, die sich bei voller Aussteuerung des Emissionsstromes und verschiedenen Lagen des Arbeitspunktes ergeben, die Amplitude der Grundfrequenz in erster Annäherung noch gleich $\frac{I_s}{2}$ gesetzt werden kann. Unter Berücksichtigung des oben über die Grenze der Spannungsaussteuerung gesagten ergibt sich daher die günstigste Wechselspannung (Amplitude) am Schwingungskreis allgemein zu

$$\mathfrak{E}_a = E_a - E_s = \mathfrak{J}_a \cdot \mathfrak{R}_a = \frac{I_s}{2} \frac{L}{C R},$$

woraus sich der günstigste Wert des äußeren Widerstandes, der auch als Grenzanodenwiderstand R_{agr} bezeichnet wird, zu

$$R_{agr} \approx 2 \frac{E_a - E_s}{I_s}$$

ergibt. Wir sehen, daß hier die Größe des günstigsten äußeren Widerstandes nicht mehr durch das Anpassungsgesetz, sondern durch die Höhe der Anodengleichspannung und des Sättigungsstromes gegeben ist.

Wird der äußere Widerstand kleiner als $\mathfrak{R}_{agr}$, so tritt der unterspannte Zustand ein, bei dem trotz voller Stromaussteuerung die Spannung nicht genügend ausgesteuert ist und die Wärmeverluste verhältnismäßig groß sind (Fig. 132).

Komplizierter liegen die Verhältnisse beim überspannten Zustand wenn $\mathfrak{R}_a > \mathfrak{R}_{agr}$ gemacht wird. Sinkt die Anodenspannung bis unter die Gitterspannung, so fließt in diesem Zeitmoment ein größerer Teil des Emissionsstromes anstatt zur Anode zum Gitter; es treten Einsattelungen des Anodenstromes ein, die näher von MEISSNER[1]) und MÖLLER[2]) untersucht worden sind. Sinkt die Anodenspannung bis auf

[1]) A. MEISSNER, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 14, 5, 1919.

[2]) H. G. MÖLLER, Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen.

Null ab oder wird sie sogar negativ, was bei sehr hohen Schwingungskreiswiderständen (großes L, kleines C und R) eintreten kann, so muß auch der Anodenstrom in diesem Zeitmoment, in dem er gerade das Maximum besitzen sollte, bis auf Null abnehmen. Dadurch wird natürlich der aufgenommene Gleichstrom und ebenso die Wechselstromleistung beträchtlich herabgesetzt, während die an der Anode abgegebene Wärmeleistung fast konstant bleibt. In Fig. 135 ist der Strom und Spannungsverlauf an der Röhre für einen stark überspannten Betriebs-

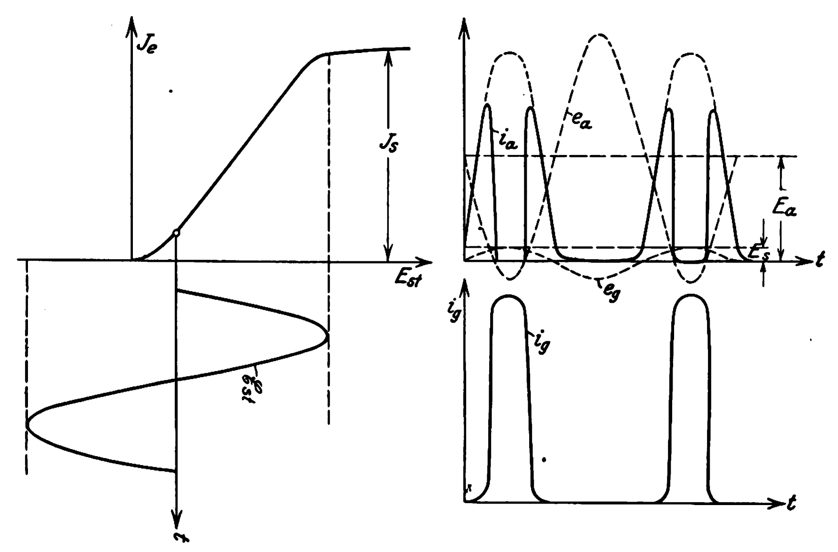


Fig. 135. Stark überspannter Betriebszustand.

zustand, bei dem die Anodenspannung bis zu negativen Werten abnimmt, dargestellt[1]).

Praktisch läßt sich die richtige Größe des äußeren Schwingungskreiswiderstandes verhältnismäßig einfach einstellen, da die Energie fast immer durch induktive Kopplung vom Verbraucher entzogen wird und die Größe des in den Schwingungskreis übertragenen Widerstandes von der Stärke der Ankopplung abhängt. Man macht bei der Einstellung diese Ankopplung solange fester, bis der überspannte Zustand eintritt, der außer an dem Abnehmen der Gleichstromaufnahme und der Wechselstromleistung noch deutlich an dem Ansteigen des Gittergleichstromes zu erkennen ist. Durch die Ankopplung wird allerdings meist neben dem Ohmschen Widerstand noch eine induktive oder kapazitive Kom-

[1]) Praktisch wird allerdings das Gitter auch bei soweit überspanntem Zustand nicht den vollen Sättigungsstrom aufnehmen, sondern der Gitterstrom wird kleiner als dieser maximal mögliche Wert bleiben.



ponente in den Anodenkreis übertragen, vor allem wenn der Verbraucher ebenfalls einen abgestimmten Kreis darstellt. Ist die Kopplung nicht zu fest (kleiner als eine gewisse kritische Kopplung) so tritt dadurch nur eine Verstimmung des Anodenkreises ein, die bei selbsterregten Sendern eine Veränderung der Frequenz zur Folge hat. Bei festerer Kopplung treten jedoch außerdem noch Zieh- und Spring-

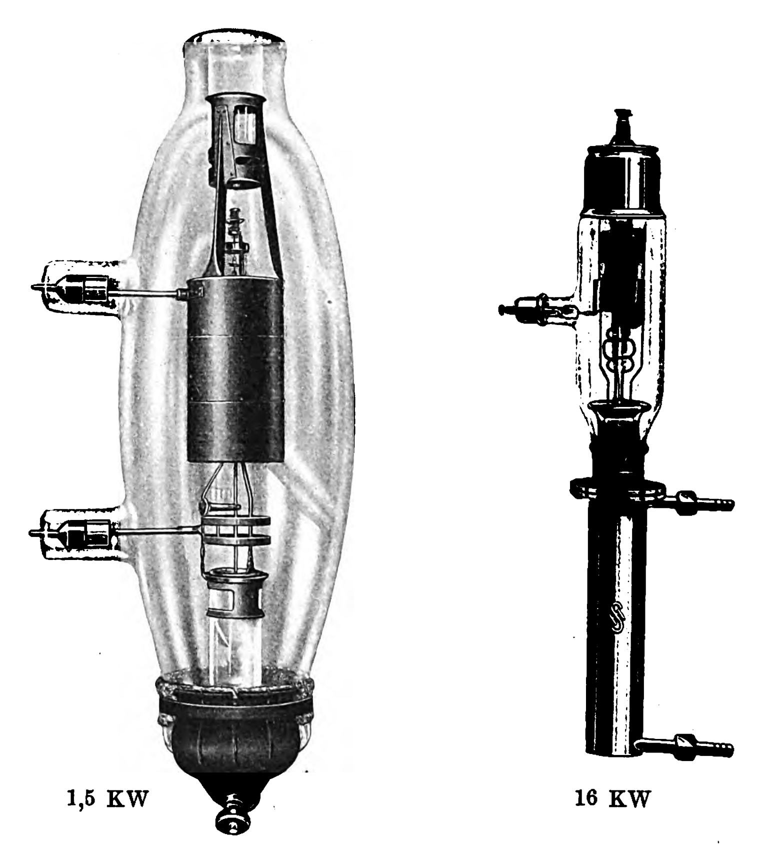


Fig. 136. Zwei Senderohre verschiedener Leistung.

erscheinungen auf, die unstetige Änderungen der ganzen Schwingungszustände bewirken (siehe Bd. 17 dieses Handbuches).

c) Die Dimensionierung der Senderohre. Die bisher besprochenen Regeln für die günstigste Arbeitseinstellung des Röhrensenders enthalten auch zugleich die Regeln für die vorteilhafteste Dimensionierung der Senderohre. Da die Wechselstromleistung außer durch die Größe von I_s durch die Größe der Wechselspannung $\mathfrak{E}_a$ am Schwingungskreis gegeben wird, ist vor allen danach zu trachten, eine

weitgehende prozentuale Aussteuerung der Anodenspannung zu ermöglichen. Dazu ist zur Aufhebung der Anodenrückwirkung ein kleiner Durchgriff, außerdem aber eine im Verhältnis zur Sättigungsspannung möglichst hohe Anodengleichspannung erforderlich. Im allgemeinen wird man $E_a \approx 10 E_s$ wählen. Zur Geringhaltung von E_s müssen die Rohre mit möglichst großer Steilheit und geringem Abstand Gitterkathode gebaut werden. Um trotzdem den Gitterstrom gegen den Anodenstrom klein zu halten (im allgemeinen läßt man einen Gitterstrom $I_g \approx 0{,}05-0{,}1\, I_a$ zu), werden die Gitter aus sehr feinen Drähten hergestellt, die zur Erzielung des kleinen Durchgriffes ziemlich eng beieinander angeordnet sein müssen. In Fig. 136 sind zwei moderne Telefunkensenderohre, die nach diesen Richtlinien gebaut sind, dargestellt. Das Rohr mit Glaskolben vermag bei 3000 Volt Anodenspannung ungefähr 1,5 KW und das zweite, das eine wassergekühlte Anode besitzt bei 10000 Volt Anodenspannung ungefähr 16 KW Wechselstromleistung abzugeben. Beide Rohre sind für Kurzwellensender bestimmt und besitzen daher besonders starke Gitter- und Anodenzuführungen.

In Amerika werden die Senderohre mit größerem Durchgriff gebaut. Diese Dimensionierung hat den Vorteil, daß bei den gleichen Anodenspannungen der Arbeitspunkt mehr in den mittleren Teil der Kennlinie zu liegen kommt, so daß zur Selbsterregung eine geringere Rückkopplung ausreicht. Zur vollen Stromaussteuerung brauchen jedoch die Rohre wegen der stärkeren Anodenrückwirkung eine höhere Gitterwechselspannung als solche mit kleinerem Durchgriff, so daß der Bereich, in dem die Anodenspannung ausgesteuert werden kann, abnimmt.

§ 2. Selbsterregte Röhrensender.

Die Leistungs-Betrachtungen des vorigen Paragraphen setzten über die Art, in der die notwendige Wechselspannung am Gitter erzeugt wurde, nichts voraus. Sie sind daher im gleichen Maße für selbsterregte wie auch für fremdgesteuerte Röhrensender gültig. Die kleineren Röhrensender arbeiten fast alle mit Selbsterregung, nur die Sender sehr großer Leistungen und die Kurzwellensender werden wohl durchgängig mit Fremdsteuerung betrieben. In diesem Paragraph soll zunächst das Problem der Selbsterregung behandelt werden.

a) Die Rückkopplungsgleichung. Bei einem selbsterregten Röhrensender kommt es nicht nur darauf an, daß durch eine Rückkopplung am Gitter überhaupt eine Wechselspannung erzeugt wird, sondern es kommt ebenso wie bei einer selbsterregten Dynamomaschine, bei der die Magnetisierungswicklung so gepolt sein muß, daß die vom

remanenten Magnetismus erzeugte EMK einen diesen Magnetismus verstärkenden Magnetisierungsstrom aufbringt, darauf an, daß die Rückführung der Energie über das Rückkopplungselement mit der richtigen Größe und in der richtigen Phase erfolgt. Die Rückkopplung muß daher gewissen Bedingungen gehorchen, die in folgendem näher diskutiert werden sollen. Allerdings gelten alle hier angestellten Betrachtungen nur für die stationären Schwingungszustände, während die Einschwingvorgänge, die im allgemeinen durch richtige Dimensionierung der Schaltelemente genügend kurz gemacht werden können, unberücksichtigt bleiben sollen.

Die Bedingungen für die Möglichkeit einer Selbsterregung läßt sich am besten durch einen von MÖLLER[1]) ausgesprochenen Satz beschreiben: „Selbsterregung einer Röhrenschaltung ist dann möglich, wenn die Anodenwechselspannung auf dem Wege über Schwingungskreis, Rückkopplung, Gitterkreis und Röhre wieder eine Anodenwechselspannung hervorruft, die der erzeugenden sowohl der Amplitude wie der Phase nach völlig gleicht.“ Auch beim Fehlen einer äußeren Wechselspannung erregt sich eine Rückkopplungsschaltung, die dieser Bedingung genügt, von selbst, da der erforderliche einmalige Anstoß immer durch zufällige äußere Störungen aufgebracht wird. Bezeichnen wir das Verhältnis aus der Gitterwechselspannung $\mathfrak{E}_g$, die durch Rückkopplung am Gitter entsteht, und der Anodenwechselspannung $\mathfrak{E}_a$ als Rückkopplungsfaktor $\mathfrak{K} = -\frac{\mathfrak{E}_g}{\mathfrak{E}_a}$ (BARKHAUSEN), so läßt sich obige Bedingung in der Gleichung

$$\mathfrak{K} \geqq \frac{1}{V} \tag{172}$$

zusammenfassen, oder in Worten ausgedrückt: Selbsterregung ist immer dann möglich, wenn der Rückkopplungsfaktor $\mathfrak{K}$ gleich oder größer ist als der reziproke Wert des Verstärkungsgrades $V = -\frac{\mathfrak{E}_a}{\mathfrak{E}_g}$. Zu beachten ist, daß diese Gleichung eine Vektorgleichung darstellt, da sowohl $\mathfrak{K}$ wie V Vektorgrößen mit der Dimension einer reinen Zahl sind. Das negative Vorzeichen kommt daher, daß $\mathfrak{E}_g$ und $\mathfrak{E}_a$ im wesentlichen einander entgegengerichtet sind. Durch Einführen des Ausdruckes für den Verstärkungsgrad V (Gleichung 166) ergibt sich aus (172)

$$\mathfrak{K} \geqq D\left(1 + \frac{R_i}{\mathfrak{R}_a}\right) \tag{173}$$

[1]) H. G. MÖLLER, Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen.

woraus weiterhin durch Benutzung des Ausdruckes (153) $D \cdot S \cdot R_i = 1$ die BARKHAUSENsche Selbsterregerformel

$$\mathfrak{K} \geqq D + \frac{1}{S \mathfrak{R}_a} \tag{174}$$

gewonnen wird. $\mathfrak{R}_a$ stellt dabei wie bisher immer den Scheinwiderstand des im Anodenkreis liegenden Schaltelements dar, während S die Steilheit der Kennlinie an dem betreffenden Arbeitspunkt bedeutet.

Diese Gleichung legt nun infolge ihres Vektorcharakters nicht nur die Amplitude, sondern auch die Frequenz der sich selbsterregenden Schwingung bzw. deren Abweichung von der Resonanzfrequenz des Anodenschwingungskreises fest. Da sowohl $\mathfrak{K}$ wie V im allgemeinen Fall in ziemlich starkem Maße von der Frequenz abhängig sind, ist meist nur ein stabiler Schwingungszustand, für den $\mathfrak{K} = \frac{1}{V}$ wird, mit einer bestimmten Frequenz möglich. Und zwar ist die Amplitude der Schwingung durch den für diesen Gleichgewichtsfall vorhandenen Absolutbetrag von $\mathfrak{K}$ bzw. $\frac{1}{V}$ gegeben, während die Frequenz durch die entsprechenden Phasenwinkel von $\mathfrak{K}$ und V festgelegt wird, die zueinander invers, d. h. gleich groß, aber gegen die Bezugsachse im entgegengesetzten Sinne liegend, sein müssen.

Beide Abhängigkeiten sind verhältnismäßig leicht zu übersehen. Denn solange z. B. $\mathfrak{K} > \frac{1}{V}$ ist, wird die Steuerwirkung der Rückkopplung immer eine größere Wechselspannung an der Anode erzeugen, als anfangs vorhanden war, so daß sich die Schwingungen zu immer größeren Amplituden aufschaukeln müssen, bis durch irgendeine äußere Ursache der Verstärkungsgrad abnimmt und $\mathfrak{K} = \frac{1}{V}$ wird. Entsprechend würde bei einem ungleichen Phasenwinkel zwischen $\mathfrak{K}$ und V die Steuerwirkung nicht im richtigen Takte, sondern zu früh oder zu spät erfolgen, so daß sich die Frequenz im gleichen Sinne ändern, d. h. schneller oder langsamer werden müßte. Speziellere Betrachtungen sollen jedoch erst bei der Diskussion der einzelnen Selbsterregerschaltungen gebracht werden.

Aus der Rückkopplungsgleichung lassen sich außerdem auch noch Angaben über die günstigste Betriebseinstellung und die günstigste Dimensionierung der Rohre für Selbsterregerschaltungen gewinnen. So ist aus Gleichung (174) zu erkennen, daß bei einem gegebenen Rohr und gegebener Schaltung die Selbsterregung um so leichter einsetzt,

an einer je steileren Stelle der Kennlinie sich der Arbeitspunkt befindet. Da die Steilheit in der Mitte der Kennlinie am größten ist, wird dort die geringste Rückkopplung zur Selbsterregung benötigt. Meist arbeitet man jedoch um einen guten Wirkungsgrad und kleinen Ruhestrom zu erhalten im unteren Teil der Kennlinie, trotzdem dann festere Rückkopplung angewendet werden muß. Wie später gezeigt wird, bringt aber gerade diese feste Rückkopplung den Vorteil mit sich, daß sich beim Einsetzen der Schwingung der Strom von selbst genügend weit aussteuert und der zur Geringhaltung der Wärmeverluste geforderte eckige Stromverlauf erreicht wird. Nur bei Erzeugung sehr kurzer Wellen, wobei sich die Schwingungskreise wegen des ungünstigen Verhältnisses $\frac{L}{C}$ (kleines L, großes C) nur mit verhältnismäßig geringen Widerständen herstellen lassen, ist man oftmals gezwungen, den Arbeitspunkt an die Stelle größter Steilheit zu verlegen, um überhaupt noch Schwingungen zu erhalten.

Um ein möglichst leichtes Einsetzen der Schwingungen zu erreichen, wird man außerdem die Rohre mit geringem Durchgriff bauen, denn die Größe von D ist es, welche in erster Linie die notwendige Rückkopplung bestimmt, da das Glied $\frac{1}{S\mathfrak{R}_a}$ — außer wiederum bei den kurzen Wellen — meist klein gegen D ist. Wir sehen also nochmals die schon oben bei der Leistungsbilanz aufgestellte Forderung nach kleinem Durchgriff wiederholt. Tatsächlich hat man auch von Anfang der Sendertechnik an, die Senderohre mit verhältnismäßig kleinem Durchgriff (ca. 3%) gebaut. Bei den größten wassergekühlten Rohren (Fig. 136) beträgt D sogar nur 1%.

b) Verschiedene Rückkopplungsschaltungen. In der folgenden Beschreibung verschiedener Rückkopplungsschaltungen wollen wir uns von vornherein auf die Schaltungen beschränken, die eine gute Leistungsausnutzung gewährleisten, und daher allein praktische Bedeutung besitzen. Trotzdem gerade manche der übrigen Schaltungen im Hinblick auf die Diskussion der Rückkopplungsgleichung theoretisch von größerem Interesse sind.

Im vorigen Paragraph bei Betrachtung des Leistungsumsatzes ist gezeigt worden, daß sich ein guter Wirkungsgrad nur mit den Röhrensendern erzielen läßt, bei denen die Betriebsfrequenz gleich der Resonanzfrequenz des Anodenschwingungskreises ist. Nur dann fällt das Minimum der an der Anode liegenden Spannung mit dem Maximum des Anodenstromes zusammen. In einem solchen Falle wird nun, da die Größen S und D wegen der praktisch trägheitslosen Bewegung der

Elektroden ebenfalls keinen Phasenwinkel besitzen, der Verstärkungsgrad eine rein reelle Größe ohne Phasenwinkel, so daß zur Erfüllung der Rückkopplungsgleichung auch der Rückkopplungsfaktor $\mathfrak{R}$·phasenrein sein muß. Umgekehrt läßt sich aus diesem Zusammenhang der Schluß ziehen: Bei allen Selbsterregerschaltungen, die mit phasenreiner Rückkopplung arbeiten, und nur solche Schaltungen sind praktisch brauchbar, erregt sich die Eigenfrequenz des im Anodenkreis liegenden Schwingungsgebildes.

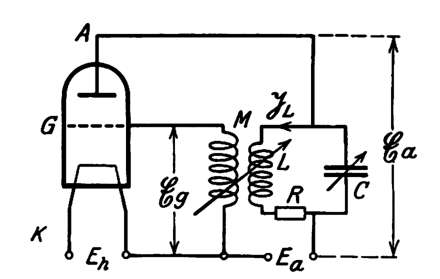


Fig. 137. Rein induktive Rückkopplung.

Am weitgehendsten ist die Phasenreinheit der Rückkopplung bei der normalen rein induktiven Rückkopplungsschaltung nach Fig. 137 erfüllt. Denn es besteht, wenn der Gitterstrom, durch den die Gitterseite des Transformators belastet ist, vernachlässigbar klein ist, bei richtiger Polung des Rückkopplungstransformators zwischen $\mathfrak{E}_g$ und $\mathfrak{E}_a$ fast genau 180° Phasenverschiebung. Ein allerdings nur geringer Phasenfehler tritt, wie das Vektordiagramm Fig. 138 zeigt, infolge des Dämpfungswiderstandes R der Selbstinduktion auf. Bezeichnet $\mathfrak{J}_L$ den in dieser Selbstinduktion fließenden Strom, so kann $\mathfrak{E}_a = \mathfrak{J}_L (R + j\,\omega L)$ geschrieben werden, oder unter Vernachlässigung des gegen ωL kleinen Wertes von R auch $\mathfrak{E}_a \approx \mathfrak{J}_L\, \omega L$. Da andererseits die Gitterspannung wegen des fehlenden Gitterstromes $\mathfrak{E}_g = \mathfrak{J}_L\, \omega M$ wird (M Gegeninduktion zwischen beiden Wicklungen des Rückkopplungstransformators), so ist $\mathfrak{R} = \frac{L}{M}$. Wegen des geringen Phasenwinkels von $\mathfrak{R}$ wird sich nicht ganz genau die Resonanzfrequenz sondern eine etwas höhere Frequenz erregen, für die der Schwingungskreis einen Widerstand mit kapazitiver Komponente darstellt[1]). Normalerweise beträgt diese Abweichung jedoch nur ca. 0,1 % und wird erst bei größeren Gitterströmen merklicher.

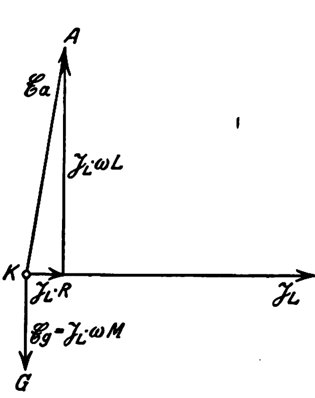


Fig. 138. Vektor-Diagramm der rein induktiven Rückkopplung.

[1]) Genauere Rechnung siehe bei H. Barkhausen, Elektronenröhren Bd. II und H. G. Möller, Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen.

Eine praktisch sehr bedeutungsvolle und viel gebrauchte Abart dieser Schaltung ist die sogenannte Dreipunktschaltung, die in Fig. 139 in zwei verschiedenen Darstellungen wiedergegeben ist, und bei der die Rückkopplung ebenfalls induktiv, aber durch einen Spartransformator erfolgt. Während bei der vorigen Schaltung der Rückkopplungsfaktor durch Verändern der Kopplung zwischen der Gitter- und der Anodenselbstinduktion verändert wurde, geschieht dies hier auf einfachem

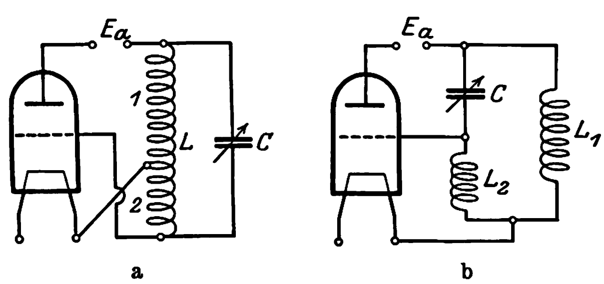


Fig. 139. Induktive Spannungsteilerschaltung.

Wege durch Ändern der Anzapfung von L. Da der Wechselstrom in beiden Teilen (1 und 2) von L fast gleiche Größe hat (die Ströme in beiden Spulen unterscheiden sich nur um den gegen den Schwingungskreisstrom kleinen Gitter- bzw. Anodenwechselstrom), ist der Rückkopplungsfaktor $\mathfrak{K}$ angenähert gleich dem Verhältnis der Windungszahlen, falls beide Teile einer Spule mit geringer Streuung angehören. Da die Rückkopplung weitgehend phasenrein ist, erregt sich wiederum fast genau die Resonanzfrequenz $\omega_r = \frac{1}{\sqrt{L \cdot C}}$ des Schwingungskreises.

Diese Schaltung wird auch oft als induktive Spannungsteilerschaltung bezeichnet. Sie ist im wesentlichen identisch mit der bereits früher besprochenen Schaltung mit Rückkopplung über die Gitter-Anodenkapazität, nur das letztere um die Zusatzkapazität C vergrößert wird. Bestehen die beiden Induktivitäten L_1 und L_2 aus zwei getrennten Spulen, und liegt zu beiden noch je eine Kapazität parallel, so daß zwischen Gitter-Kathode und Anode-Kathode je ein Schwingungskreis eingeschaltet ist, so ergibt sich die bei den Hochfrequenzverstärkern besprochene Schaltung, bei der allerdings die Rückkopplung nicht mehr phasenrein ist[1]). Dort war bereits gezeigt worden, daß sich in dieser Schaltung nur eine Frequenz erregen kann, für die beide Schwingungskreise noch induktiv sind. Der Wirkungsgrad ist daher auch schon be-

[1]) L. Kühn, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 14, 398. 1919.

trächtlich kleiner als bei den vorher besprochenen Schaltungen[1]). Mit Vorteil wird diese Schaltung nur bei sehr kurzen Wellen verwendet.

Ähnlich wie bei der induktiven Spannungsteilerschaltung läßt sich das notwendige Verhältnis zwischen $\mathfrak{E}_g$ und $\mathfrak{E}_a$ auch durch kapazitive Spannungsteilung entsprechend der Schaltung Fig. 140 erreichen, die aus der vorigen Schaltung gewonnen wird, wenn die Induktivitäten durch Kapazitäten entsprechender Größenverhältnisse ersetzt werden und umgekehrt. Der Rückkopplungsfaktor ist dann ebenfalls phasenrein und gleich dem Verhältnis $\frac{C_1}{C_2}$. Allerdings muß darauf geachtet werden, daß bei Frequenzänderungen dieses Verhältnis konstant bleibt,

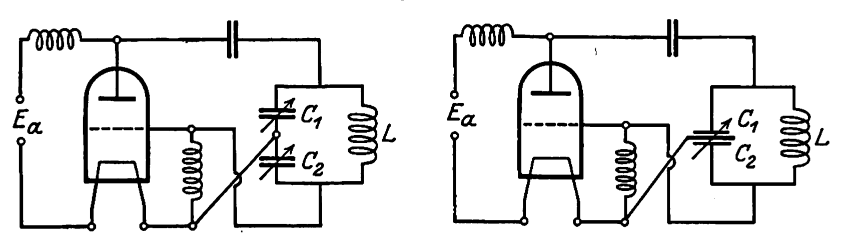


Fig. 140. Kapazitive Spannungsteilerschaltung.

weshalb am besten sogenannte Dreipunktkondensatoren verwendet werden. Die Gleichströme müssen Anode wie Gitter durch besondere Leitungen, die gegen den Wechselstrom durch Drosselspulen abgesperrt sind, zugeführt werden.

c) Rückkopplungsschaltungen für kurze Wellen. Die bisher gezeigten normalen Rückkopplungsschaltungen sind ohne besondere Vorkehrungen nur bis zu Frequenzen von ca. $5-10\cdot10^6$ Hertz ($\lambda = 60 - 30$ m) aber nicht mehr für höhere Frequenzen verwendbar. Für die niedrigeren Frequenzen konnte normalerweise bei den Röhrensendern der Einfluß der inneren Röhrenkapazitäten sowohl mit Rücksicht auf die Rückkopplung wie auf die in der Röhre fließenden Wechselströme vernachlässigt werden. Anders liegen die Verhältnisse bei höheren Frequenzen, bei denen die inneren Röhrenkapazitäten bereits so niedrige Widerstände darstellen, daß sie einen wesentlichen Einfluß auf die Abstimmung der Schwingungskreise und damit auch auf die Rückkopplungsbedingungen, vor allem aber auf die innerhalb der Röhre fließenden Wechselströme ausüben.

Die Anoden-Kathodenkapazität C_a sowie die Gitter-Kathodenkapazität C_g (Fig. 141) bewirken lediglich eine Vergrößerung der

[1]) E. Alberti u. G. Zickner, Arch. f. Elektrot. 13, 1. 1924.

Schwingungskreiskapazität, während die Gitter-Anodenkapazität C_{ga} außerdem noch eine, wie wir bereits sahen, von der Größe der wirksamen Gitter- und Anodenwiderstände abhängige innere Rückkopplung verursacht. Durch die Gitter- und Anodendurchschmelzung fließt daher nicht mehr allein der entsprechend den früheren Betrachtungen durch Stromaussteuerung und Sättigungsstrom gegebene reine Wirk-Wechselstrom, sondern diesem überlagert sich ein mit der Frequenz zunehmender kapazitiver Blindstrom. Durch die Röhrenkapazitäten wird also ein Teil des Schwingungskreises in das Innere des Rohres verlegt.

Die höchste mit einer bestimmten Röhre erreichbare Frequenz ist daher durch die Größe der Röhrenkapazitäten und durch die Größe der bei kürzester Verbindung der Elektrodenzuleitungen vorhandenen Induktivität gegeben. Der Schwingungskreiswiderstand $\frac{L}{CR}$ ist allerdings dann wegen des ungünstigen Verhältnisses $\frac{L}{C}$ nur niedrig, so daß die Rohre bei dieser hohen Frequenz meist im unterspannten Betriebszustand arbeiten. Selbsterregung läßt sich dann meist nur durch Erhöhung der Steilheit erreichen. (Verschiebung des Arbeitspunktes in die Mitte der Kennlinien evtl. durch positive Gittervorspannung bei besonders starker Heizung.) Auch sind die Hochfrequenzleistungen wegen des unterspannten Betriebszustandes meist sehr gering.

Konstruktiv ergeben sich aus diesen Verhältnissen für die Kurzwellen-Senderohre beträchtliche Schwierigkeiten. Vor allem müssen alle Durchschmelzungen besonders stark dimensioniert sein, da die durchfließenden Hochfrequenzströme bis zu 30—40 mal größer als die Gleichströme werden können. Die Zuleitungen der Spezialkurzwellenröhren sind daher mit Topfdurchschmelzungen[1]) ausgerüstet und, wie Fig. 136 zeigt, seitlich ziemlich dicht beieinanderliegend angeordnet, um die Verbindungsleitungen auf ein Mindestmaß zu verkürzen.

Für Kurzwellensender größerer Leistung hat sich in einem Frequenzbereich von ca. $1 - 5 \cdot 10^7$ Hertz ($\lambda = 6 - 30$ m), die in Fig. 141 in zwei verschiedenen zeichnerischen Darstellungen wiedergegebene Schaltung sehr gut bewährt. Im wesentlichen handelt es sich um eine induktive Spannungsteilerschaltung, zu der noch ein veränderlicher Gitterkondensator C_n hinzugekommen ist. Aus Fig. 141b und dem Ersatzschema 142a geht hervor, daß dieser Kondensator dieselbe Funktion wie der Neutro-

[1]) Siehe z. B. G. Jobst und S. Ganswindt, TelefunkenZtg. 8, Heft 46/47, 64. 1927; H. Simon, ZS. f. techn. Phys. 8, 434. 1927.



dynekondensator der Hochfrequenzverstärker zu übernehmen hat, nämlich die richtige Dimensionierung der Gitterwechselspannung. Bei niedrigen Frequenzen ließ sich die richtige Größe der Gitterwechselspannung durch Wahl der Anzapfung an der Schwingungskreisspule

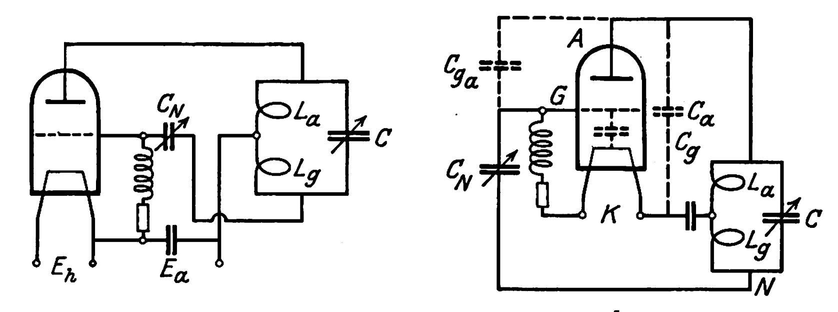


Fig. 141. Induktive Spannungsteilerschaltung für kurze Wellen mit Neutrodynekondensator.

erreichen. Bei hohen Frequenzen, wo diese aus wenigen Windungen besteht, ist auf diesem Wege eine genügende Regulierung nicht mehr möglich, sondern nur noch mit Hilfe des Neutrodynekondensators, dessen Verhältnis zur Gitter-Anodenkapazität die Größe von $\mathfrak{E}_g$ fest-

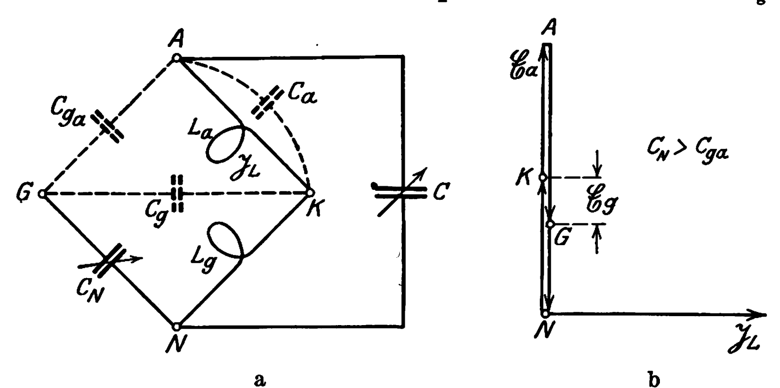


Fig. 142. Ersatzschema und Spannungsdiagramm zur Schaltung nach Fig. 141.

legt[1]). Das Vektordiagramm Fig. 142b, das unter Vernachlässigung des Dämpfungswiderstandes im Schwingungskreis gilt, zeigt, daß $\mathfrak{K}$ phasenrein ist. Jedoch muß bei Anzapfung der Spule in der Mitte $C_N > C_{ga}$

[1]) Auch die Gitter-Kathoden- und die Anoden-Kathoden-Kapazität haben Einfluß auf die Stärke der Rückkopplung, sowie auf die Frequenz der Schwingung, der aber erst bei sehr hohen Frequenzen von Bedeutung wird und hier nicht näher diskutiert werden soll. Im übrigen aber leicht mit Hilfe des Ersatzschemas Fig. 142a berücksichtigt werden kann.

gemacht werden, damit $\mathfrak{R}$ negativ wird, d. h. $\mathfrak{E}_g$ und $\mathfrak{E}_a$ 180° Phasenverschiebung gegeneinander erhalten. Auch bei dieser Schaltung erregt sich die Eigenfrequenz des gesamten Schwingungsgebildes, das im wesentlichen aus der Induktivität $L_a + L_g$ und der Parallelschaltung der äußeren und inneren Kapazitäten $\left(\approx C + \frac{C_{ga} + C_N}{C_{ga} \cdot C_N}\right)$ zusammengesetzt wird. Mit den modernen Kurzwellenröhren lassen sich ohne große Schwierigkeiten in dieser Schaltung noch größere Leistungen bei $3 . 10^7$ Hertz ($\lambda = 10$ m) mit Wirkungsgraden zwischen 50 bis 70% erreichen. Anwendbar bleibt diese Schaltung bei sorgfältiger Anordnung der Schwingungskreise noch bis zu ca. $5-6 . 10^7$ Hertz ($\lambda = 5-6$ m).

Die Anodengleichspannung kann wenigstens bei Sendern, an die keine großen Ansprüche betreffend Konstanz der Frequenz gestellt werden, auch durch Wechselspannung (am besten von ca. 500 Hertz) ersetzt werden. Dazu eignet sich die hochfrequenzmäßig mit der Schaltung 141 identische Schaltung 142, bei der zwei Rohre niederfrequent im Gegentakt, hochfrequent aber parallel geschaltet sind. Die Schaltung hat allerdings den Nachteil, daß auch in der Halbperiode, während der die Anode eines Rohres negative Spannung besitzt, am Gitter die hochfrequente Wechselspannung liegt, so daß dieses einen verhältnismäßig hohen Gleichstrom aufnimmt. Durch größere Widerstände im Gitterkreis muß dieser innerhalb der zulässigen Grenze gehalten werden. Um den Rohren die volle Leistung entnehmen zu können, muß die Anodenspannung höher als bei Betrieb mit Gleichspannung sein. Dieser Sender gibt keine konstante, sondern eine im Takte der Niederfrequenz modulierte Hochfrequenzspannung. Außerdem schwankt die Frequenz wegen der Änderung der Anodenspannung im gleichen Takte innerhalb gewisser Grenzen.

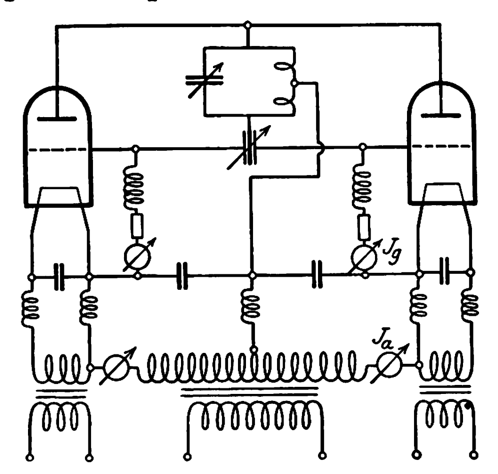


Fig. 143. Kurzwellensender mit 2 Rohren und Wechselstromspeisung.

Für noch höhere Frequenzen bis zu ca. 10^8 Hertz ($\lambda = 3$ m) ist eine Gegentaktschaltung[1]) entsprechend Fig. 144 verwendbar, bei der in

[1]) F. Holborn, ZS. f. Phys. 6, 328. 1921.

Gitter- wie Anodenleitung aus Lecherdrahtsystemen bestehende Schwingungskreise angeordnet sind. Die Rückkopplung erfolgt über die Gitter-Anodenkapazität, die Variation der Wellenlänge durch Verändern der Längen der Lecherdrahtsysteme, die am besten aus posaunenartig verschiebbaren Messingrohren bestehen. Bei sorgfältigem Aufbau lassen sich in dieser Schaltung[1]) sogar Frequenzen bis zu $5 \cdot 10^8$ Hertz ($\lambda = 1{,}5$ m) erzeugen. Diese Gegentaktanordnung hat den Vorteil, daß bei symmetrischem Aufbau in den Batteriezuleitungen keine Wechselströme fließen, die Frequenz also durch die Kapazität der Zuleitungen nicht beeinflußt wird. Da sich eine vollkommene Symmetrie allerdings meist nicht erreichen läßt, ist es trotzdem vorteilhaft, alle Zuleitungen durch kleine Drosselspulen gegen die Hochfrequenz zu blockieren[2]).

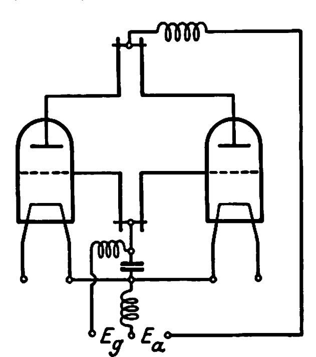


Fig. 144. Gegentaktschaltung für kurze Wellen.

Schließlich läßt sich noch der Frequenzbereich zwischen 10^8 und 10^9 Hertz ($\lambda = 3 - 0{,}3$ m) mit Hilfe der von BARKHAUSEN und KURZ[3]) angegebenen Schaltung und durch Aussiebung von Oberwellen auch noch der Frequenzbereich bis zu 10^{10} Hertz ($\lambda = 0{,}03$ m) überstreichen. Über diese Schaltung, bei der die Frequenz wesentlich durch die Laufzeit der Elektronen zwischen den Elektroden bedingt ist, soll in Band 17 dieses Handbuches berichtet werden.

d) Unterdrückung von Störschwingungen. Sind die Rückkopplungsbedingungen über die Gitter-Anodenkapazität günstig, so können sehr kurze Wellen in vielen Fällen, die ganz von Zufälligkeiten der Schaltungsanordnung abhängen, auch als Störschwingungen (wilde Schwingungen) bei Schaltungen entstehen, die für längere Wellen gebaut sind Die in den Leitungen liegenden Schaltelemente (Schwingungskreise, Drosselspulen usw.) stellen wegen der unvermeidlichen, parallel liegenden Kapazitäten für hohe Frequenzen meist nur geringe Widerstände dar, so daß die Frequenz der wilden Schwingungen hauptsächlich durch die inneren Röhrenkapazitäten und die Induktivitäten der äußeren Zuleitungen bestimmt wird. Die Röhren können durch diese Störschwingungen außerordentlich gefährdet, evtl.

---

[1]) C. R. ENGLUND, Proc. Inst. Rad. Eng. 15, 914. 1927.

[2]) Eine Zusammenstellung weiterer Kurzwellenschaltungen siehe bei A. SCHEIBE, Die Erzeugung kurzer elektrischer Wellen, Hochmeister und Thal, Leipzig 1926.

[3]) H. BARKHAUSEN und K. KURZ, Phys. ZS. 21, 1. 1920.

sogar zerstört werden, und zwar kann dieses durch Zerspringen der Gitter wie Anodendurchschmelzungen infolge übermäßig starker Hochfrequenzstrombelastung oder auch durch übermäßige Erwärmung der Anode erfolgen. Denn bei den Störschwingungen wird meistens wohl der Emissionsstrom voll ausgesteuert, so daß das Rohr eine große Gleichstromleistung aufnimmt, ohne daß aber wegen der meist nur geringen äußeren Widerstände die Anodenspannung im gleichen Maße ausgesteuert wird.

Ein völlig sicheres Mittel für die Beseitigung der wilden Schwingungen läßt sich wegen der kaum zu überblickenden Rückkopplungsbedingungen nicht angeben. Meist ist ihre Ursache in unzweckmäßiger Leitungsführung, durch welche die Gitter-Anodenkapazität vergrößert wird, zu suchen, und es genügt oft zu ihrer Beseitigung eine geringfügige Änderung der Schaltung. Man muß bestrebt sein, die Selbsterregung der Störschwingungen durch Veränderung der Phase des Rückkopplungsfaktors oder durch Energieentziehung unmöglich zu machen. Beides wird meist durch Einschalten eines geringen Ohmschen Widerstandes, dem eine Drosselspule mit wenigen Windungen parallel liegt, unmittelbar vor die Anoden- und die Gitterdurchschmelzung erreicht. Für die kurzen Störwellen liegen diese Widerstände im Schwingungskreis, bewirken also eine beträchtliche Dämpfung, da der Hochfrequenzstrom zum großen Teil durch den Ohmschen Widerstand fließen muß. Für die längeren eigentlichen Betriebswellen hingegen ist die Dämpfung gering, da der durch die Röhre fließende Wechselstrom klein ist und auch nur zum geringen Teil durch den Ohmschen Widerstand fließt, sondern ebenso wie der Gleichstrom hauptsächlich durch die geringe parallel liegende Induktivität.

e) Die Amplitude der selbsterregten Schwingung. Wir müssen jetzt noch eine nähere Betrachtung über die Amplitude, auf welche sich die Schwingungen im Gleichgewichtszustand aufschaukeln, anknüpfen, da bisher die Rückkopplungsgleichung nur unter dem Gesichtspunkt betrachtet worden ist, wie groß die Rückkopplung überhaupt sein muß, damit Selbsterregung einsetzen kann. Die Rückkopplungsbedingung (172) muß natürlich ebenso auch für den Gleichgewichtszustand erfüllt sein.

Betrachten wir einen Röhrensender, bei dem der Rückkopplungsfaktor größer als der zur Selbsterregung unbedingt nötige Grenzwert sei. Beim Einschalten des Senders bilden sich im Anodenkreis durch den Einschaltstoß Schwingungen aus, die infolge der Rückkopplung, solange sie nur den geradlinigen Teil der Kennlinie überstreichen, zu immer größeren Amplituden ansteigen, und bei unendlich weit gerad-

linig verlaufender Kennlinie ebenfalls unendlich groß werden würden. Sobald jedoch der Strom bis in die Knickpunkte der Kennlinie ausgesteuert ist, kann auch bei einer weiteren Erhöhung der Gitterwechselspannung im Anodenkreis immer nur ein fast konstant bleibender Wechselstrom fließen und daher an der Anode auch nur eine ebenso gleichbleibende Anodenwechselspannung entstehen. Es muß also, sobald die Stromaussteuerung über den geradlinigen Teil der Kennlinie hinausgreift, eine Abnahme des Verhältnisses $\frac{\mathfrak{E}_a}{\mathfrak{E}_g}$, d. h. des Verstärkungsgrades beginnen, durch die dem Anwachsen der selbsterregten Schwingung eine Grenze gesetzt wird.

Wir sahen früher, daß der Verstärkungsgrad eines Rohres der Steilheit der Kennlinie, proportional ist, da diese das Verhältnis des Anodenwechselstromes zur Gitterwechselspannung angibt. Im Schwingungsfalle bei größeren Amplituden, die über den geradlinigen Teil der Kennlinie hinausgehen, verliert jedoch die früher eingeführte örtliche Steilheit des Arbeitspunktes ihre Bedeutung. An deren Stelle muß vielmehr die mittlere Steilheit (Barkhausen) über den ausgesteuerten Bereich eingeführt werden.

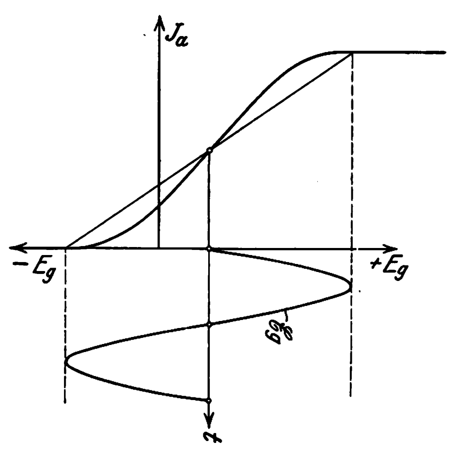


Fig. 145. Konstruktion der mittleren Steilheit.

Die mittlere Steilheit kann jedoch nicht durch zeitliche Integration über die örtliche Steilheit des ausgesteuerten Bereiches gewonnen werden, sondern, da sie einen Wert angeben soll, welcher der Verstärkung bei dem betreffenden Betriebszustand proportional ist, muß sie als das Verhältnis der in der verzerrten Anodenstromkurve enthaltenen Grundfrequenz-Amplitude zur Amplitude der Gitterwechselspannung definiert werden. Da die erstere Amplitude, wie wir bei Betrachtung der Leistungsbilanz sahen, immer angenähert gleich der halben Differenz zwischen minimalem und maximalem Anodenstrom, bei voller Stromaussteuerung also gleich $\frac{I_s}{2}$ ist, so wird die mittlere Steilheit (Fig. 145) aus der Kennlinie einfach durch Verbinden der Stromwerte im Augenblick niedrigster und höchster Aussteuerung erhalten. Da bei sehr eckigem Kurvenverlauf die Komponente der Grundfrequenz etwas größer

als $\frac{I_s}{2}$ ist, wird in Wirklichkeit auch die mittlere Steilheit etwas größer als dieser graphisch gewonnene Wert. Mit Hilfe des Begriffes der mittleren Steilheit ist es ein leichtes für jede Rückkopplung die Amplitude der selbsterregten Schwingung zu bestimmen, falls alle übrigen Daten bekannt sind. Denn aus Gleichung (174) braucht nur der für den Gleichgewichtszustand erforderliche Wert von S und aus der Kennlinie die zu diesem Wert gehörige Strom- und Wechselspannungsamplitude bestimmt zu werden.

Außerdem ist durch die mittlere Steilheit auch die Art des Einsetzens der Schwingung festgelegt. Liegt z. B. der Arbeitspunkt in dem mittleren geradlinig verlaufenden Teil einer Kennlinie, so wird beim allmählichen Vergrößern der Rückkopplung die Selbsterregung in dem Augenblick einsetzen, in dem die mit Hilfe von Gleichung (174) und der örtlichen Steilheit des Arbeitspunktes errechnete kritische Grenzrückkopplung erreicht ist, und zwar mit einer Amplitude, die verhältnismäßig gering ist und nur den geradlinigen Teil der Kennlinie überstreicht. Die Schwingungen setzen weich ein, denn die mittlere Steilheit kann bei dieser Einstellung des Arbeitspunktes stets nur kleiner als die örtliche Steilheit werden. Der Anodengleichstrom ändert sich in diesem Falle beim Einsetzen der Schwingung nicht, da der entstehende Wechselstrom auch bei voller Stromaussteuerung völlig symmetrisch ist. Wird die Rückkopplung wieder kleiner gemacht, so setzen die Schwingungen mit ebenso weichem Erlöschen bei der gleichen Rückkopplung wieder aus.

Ganz anders erfolgt das Einsetzen der Schwingung, wenn der Arbeitspunkt in den oberen oder unteren Knick der Kennlinie verlegt wird. Erstens ist dann wegen der geringeren örtlichen Steilheit eine festere Rückkopplung zur Selbsterregung notwendig. Außerdem beginnen aber die Schwingungen beim Erreichen dieser Rückkopplung nicht allmählich, sondern mit einem harten sprunghaften Einsatz. Denn sobald die Schwingung einmal begonnen hat, wird die mittlere Steilheit im Gegensatz zur vorher beschriebenen Einstellung größer, so daß die Schwingungen zunehmen müssen, bis dieser Zunahme durch die Sättigung der Emission eine Grenze gesetzt wird und die mittlere Steilheit auf denselben Wert wie die örtliche Steilheit des Arbeitspunktes abgenommen hat. Da in diesem Falle der Wechselstrom unsymmetrisch ist, nimmt der Anodengleichstrom zu, wenn sich der Arbeitspunkt im unteren Teil, bzw. ab, wenn er sich im oberen Teil der Kennlinie befindet. Außerdem kann bei dieser Wahl des Arbeitspunktes die Rückkopplung, nachdem die

Schwingung erst einmal begonnen hat, wieder verkleinert werden, ohne daß ein Aussetzen der Schwingung zu beobachten ist. Es wird zwar die Amplitude kleiner, da aber dadurch zwangsläufig eine Zunahme der mittleren Steilheit eintritt, kann die Schwingung nach wie vor bestehen. Das Aussetzen muß erst dann erfolgen, wenn die mittlere Steilheit bei einer Verringerung der Rückkopplung ebenfalls abnimmt.

Zusammenfassend läßt sich daher sagen (Barkhausen): für das Einsetzen der Schwingung ist stets die örtliche Steilheit des Arbeitspunktes maßgebend, für die Amplitude sowie für das Aussetzen der Schwingung jedoch die mittlere Steilheit des Schwingungszustandes.

Aus den Darstellungen läßt sich erkennen, daß bei der Wahl des Ruhepunktes im unteren Teil der Kennlinie, die früher zur Erreichung eines guten Wirkungsgrades aufgestellte Bedingungen erfüllt sind: geringer Ruhestrom und volle Stromaussteuerung.

f) Schwingkennlinientheorie von Möller. Die im vorigen Abschnitt erhaltenen Aussagen lassen sich ebenso noch auf etwas anderem Wege mit Hilfe der Möllerschen Schwingkennlinien erreichen[1]). Betrachten wir zunächst wieder eine Senderschaltung mit einem Schwingungskreis auf der Anodenseite, bei der durch Wahl der Steuergleichspannung $E_{st} = E_g + DE_a$ der Ruhepunkt in die Mitte der Kennlinie verlegt ist. Wird jetzt außerdem entweder durch Fremd- oder Selbsterregung eine sinusförmige Steuerwechselspannung erzeugt, so überlagert sich dem Anodengleichstrom ein mehr oder weniger sinusförmiger Wechselstrom. Die graphische Darstellung der Grundfrequenzamplitude $\mathfrak{J}_a$, die in diesem Wechselstrom enthalten ist, als Funktion der Steuerwechselspannungsamplitude $\mathfrak{E}_{st}$ ergibt die Möllersche Schwingkennlinie, deren prinzipielle Form für die bezeichnete Wahl des Arbeitspunktes Fig. 146 zeigt. Wir sehen, daß zunächst bei kleinen Wechselspannungen der Wechselstrom fast linear, sobald der Anodenstrom jedoch bis an die Knickpunkte der Kennlinie und darüber ausgesteuert wird, nur noch sehr langsam mit der Wechselspannung $\mathfrak{E}_{st}$ zunimmt.

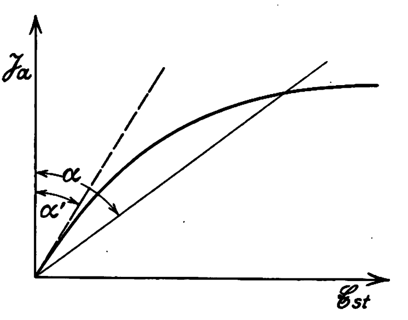


Fig. 146. Schwingkennlinie und Rückkopplungsgerade nach Möller.

[1]) H. G. Möller, Jahrb. f. drahtl. Telgr. 14, 326. 1919, sowie Techn. Elektronenröhren und ihre Anwendungen.

Besitzt das betreffende Rohr einen kleinen Durchgriff, so kann $\mathfrak{E}_{st} \approx \mathfrak{E}_g$ gesetzt werden, und die Steilheit $\frac{d\,\mathfrak{J}_a}{d\,\mathfrak{E}_{st}}$ der Verbindungslinie zwischen einem Punkt der Schwingkennlinie und dem Koordinatennullpunkt ist gleich der oben eingeführten mittleren Steilheit und damit proportional dem Verstärkungsgrad des Rohres für den betreffenden Schwingungszustand. Bei Rohren mit größerem Durchgriff muß noch berücksichtigt werden, daß $\mathfrak{E}_{st} = \mathfrak{E}_g - D\,\mathfrak{E}_a$ ist. Die Schwingkennlinie gibt uns also den durch die inneren Röhreneigenschaften bedingten Zusammenhang zwischen $\mathfrak{E}_g$ bzw. $\mathfrak{E}_{st}$ und $\mathfrak{J}_a$ an.

Bei Selbsterregung muß nun in jedem stabilen Schwingungszustand, wie bereits oben diskutiert wurde, der betreffende Anodenstrom rückwirkend über die äußere Rückkopplung am Gitter wiederum die gleiche, in seiner Größe durch die Schwingkennlinie gegebene Gitterwechselspannung erzeugen. Wir müssen also, um die Stabilität eines Schwingungszustandes prüfen zu können, noch eine weitere Kurve bestimmen, die den Zusammenhang zwischen $\mathfrak{J}_a$ und $\mathfrak{E}_g$ über die äußeren Schaltelemente angibt. Nach den früheren Überlegungen läßt sich bei der einfachen induktiven Rückkopplungsschaltung (Fig. 137) für die Anodenwechselspannung

$$\mathfrak{E}_a = \mathfrak{J}_a \frac{L}{C \cdot R} = \mathfrak{J}_L\, \omega\, L \tag{175}$$

($\mathfrak{J}_L$ Wechselstrom in der Schwingungskreis-Selbstinduktion) und für die durch die Rückkopplung (Gegeninduktivität M) am Gitter erzeugte Wechselspannung

$$\mathfrak{E}_g = \mathfrak{J}_L\, \omega\, M = \mathfrak{E}_a \frac{M}{L} = \mathfrak{J}_a \frac{M}{C R} \tag{176}$$

schreiben. Wie schon von vornherein zu übersehen war, hängt also $\mathfrak{E}_g$ bei dieser Rückkopplung linear von $\mathfrak{J}_a$ ab; die graphische Darstellung[1]) $\mathfrak{J}_a = f(\mathfrak{E}_g)$ ergibt eine Gerade — die sogenannte Rückkopplungsgerade —, deren Winkel α zur Ordinate um so größer ist, je fester die Rückkopplung gemacht wird. Durch den Schnittpunkt dieser Geraden mit der Schwingkennlinie ist die Amplitude festgelegt, auf welche sich die Schwingungen aufschaukeln können. Außerdem ist aus dieser Darstellung auf die Art des Ein- und Aussetzens der Schwingung zu erkennen. Bei einer Verringerung der Rückkopplung wird der Winkel α kleiner und die Selbsterregung muß dann aussetzen, wenn sich beide Kurven nicht mehr schneiden, d. h. bei

[1]) Wiederum soll in erster Annäherung $\mathfrak{E}_g \approx \mathfrak{E}_{st}$ gesetzt werden.

der Kurve in Fig. 146 sobald die Rückkopplungsgerade die Schwingkennlinie tangiert. Das Einsetzen der Schwingungen hingegen erfolgt dann, wenn die Neigung der Rückkopplungsgeraden gleich der Anfangsneigung der betreffenden Schwingkennlinie ist. Aus der Form der Schwingkennlinien bei Lage des Arbeitspunktes in der Mitte der Kennlinien (Fig. 146) ist leicht zu erkennen, daß dann Ein- und Aussetzen der Schwingungen ohne Springerscheinungen bei der gleichen Rückkopplung erfolgen muß. Die Verhältnisse bei Wahl eines anderen Arbeitspunktes außerhalb der Mitte der Kennlinie sind

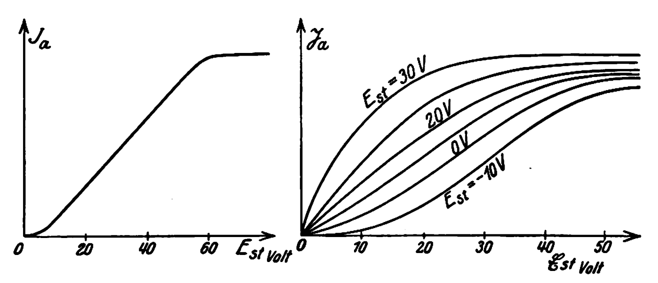


Fig. 147. Schwingkennlinienschar.

aus der Schwingkennlinienschar Fig. 147, ohne daß noch eine nähere Erläuterung nötig scheint, zu entnehmen. Die Ergebnisse über die Amplitude der Schwingung sowie deren Ein- und Aussetzen sind natürlich dieselben, wie sie im vorigen Abschnitt gewonnen wurden[1]).

g) Frequenzschwankungen bei selbsterregten Sendern. An die Röhrensender werden in vielen Fällen außerordentlich hohe Ansprüche betreffend Konstanz der Frequenz gestellt; so vor allem bei den Sendern für den drahtlosen Verkehr mit kurzen Wellen. Praktisch treten jedoch bei allen selbsterregten Röhrensendern in mehr oder weniger großem Umfange Frequenzschwankungen auf, die ihre Ursache vor allem in dem Einfluß des Gitterstromes haben. Bei der Diskussion der induktiven Rückkopplungsschaltungen sahen wir, daß der Rückkopplungsfaktor einen, wenn auch geringen Phasenwinkel vor allem infolge des Gitterstromes besitzt, der natürlich um so stärker wird, je größer der Gitterstrom ist. Da nun im praktischen Betriebe die Sender immer an der Grenze zwischen unterspanntem und überspanntem Zustand — also mit merklichem Gitterstrom — arbeiten, wird durch Schwankungen der Anodenspannung eine entsprechende Schwankung des Gitterstromes und damit über den Rückkopplungsfaktor auch der Frequenz

[1]) Näheres über die Schwingkennlinien siehe bei Möller in der Originalarbeit.



verursacht. Den gleichen Einfluß haben Schwankungen der Heizung, denn dadurch werden Änderungen des Sättigungsstromes und damit von $\mathfrak{E}_a$ hervorgerufen. Die Frequenzschwankungen müßten sich daher weitgehend unterbinden lassen, wenn dafür gesorgt wird, daß der Gitterstrom konstant bleibt bzw. ganz unterdrückt wird[2]).

§ 3. Fremdgesteuerte Sender.

Bei manchen Selbsterregerschaltungen treten für den Betrieb sehr störende Nebenerscheinungen auf, so vor allen bei der Modulation und Tastung der Zwischenkreissender die Zieh- und Springerscheinungen, die sich weder durch die Röhrenkonstruktion noch durch schaltungstechnische Maßnahmen völlig beseitigen lassen. Man ist daher schon frühzeitig bei diesen Sendern und ebenso bei Sendern, an die besonders hohe Anforderungen betreffend Konstanz der Frequenz gestellt werden (Kurzwellensender), zur Fremdsteuerung übergegangen. Bei den fremdgesteuerten Sendern wird in einer Anfangsstufe, die in den allermeisten Fällen ebenfalls aus einem selbsterregten Röhrensender besteht, eine geringere Schwingungsleistung erzeugt, und diese durch eine Anzahl Verstärkerstufen, die nach denselben Richtlinien wie die Hochfrequenzverstärker gebaut sein müssen, bis auf die erforderliche Ausgangsleistung verstärkt. Da dann sowohl die Endstufe wie auch die Verstärkerstufen erzwungene Schwingungen ausführen, fallen alle die Komplikationen, die durch die Koppelschwingungen abgestimmter Kreise entstehen können, also auch die Zieh- und Springerscheinungen fort. Außerdem läßt sich in der Anfangsstufe wegen deren kleinerer Leistung mit Hilfe piezoelektrischer Quarzresonatoren, Stimmgabeln und dergleichen[2]) eine bedeutend bessere Frequenzkonstanz als bei selbsterregten Sendern größerer Leistung erreichen.

a) Schaltungen und Betriebszustände. Ebenso wie bei den selbsterregten Röhrensendern kommt es auch bei den Leistungsstufen der fremdgesteuerten Sender nicht so sehr auf den Verbrauch an Gitterleistung d. h. auf die Größe der Verstärkung als auf geringe Wärmeverluste bei den einzelnen Rohren an. Für die Betriebszustände der

---

[1]) Näheres über die Frequenzschwankungen siehe bei: W. H. Eccles und J. H. Vincent, Proc. Roy. Soc. London **96**, 455. 1920 und **97**, 191. 1920. K. E. Edgeworth, Journ. Inst. Electr. Eng. **64**, 349. 1926. E. Fromy, Journ. de Phys. et le Radium **6**, 11. 1925.

[2]) Über die verschiedenen Möglichkeiten der Schwingungssteuerung in der Anfangsstufe siehe bei A. Scheibe, Jahrb. f. drahtl. Telegr. **29**, 120 und 158. 1927.

Rohre vor allem für die Aussteuerung von Strom und Spannung gelten daher ungeändert die in § 1 dieses Kapitels gebrachten Richtlinien. Der Gitterverbrauch spielt nur insofern eine Rolle, als von seiner Größe, die Anzahl der für die betreffende Ausgangsleistung erforderlichen Verstärkerstufen abhängt.

Die Schaltung wie der Aufbau der einzelnen Stufen ist derselbe wie bei den Hochfrequenzverstärkern. Um Selbsterregung, sowie die Rückwirkung von Belastungsänderungen auf die Frequenz auszuschließen, müssen Neutrodyneschaltungen verwendet werden, bei denen jede einzelne Stufe abgestimmte Gitter- und Anodenkreise besitzt, die mit den vorhergehenden bzw. nachfolgenden Kreisen nur lose gekoppelt sind.

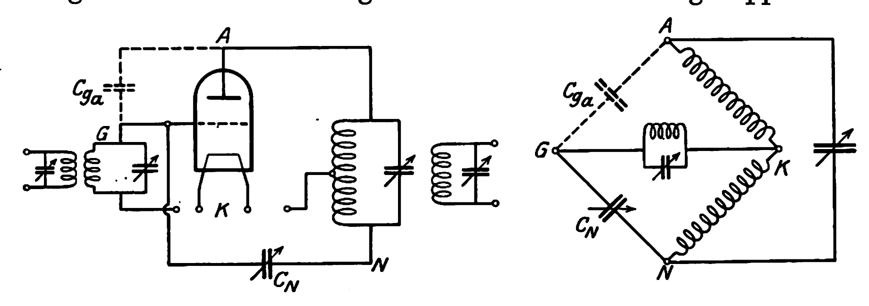


Fig. 148. Neudrodyneschaltung für fremdgesteuerte Sender.

Fig. 148 zeigt das prinzipielle Schaltschema einer Stufe[1]). An Stelle der induktiven, kann natürlich ebenso wie bei Selbsterregung auch die kapazitive Spannungsteilerschaltung verwendet werden[2]).

Die Steuerleistung eines jeden Rohres beträgt ca. 10 % seiner abgegebenen Wechselstromleistung, so daß mit einer zehnfachen Leistungsverstärkung pro Kaskade gerechnet werden kann. Geht man von einer Anfangsschwingungsleistung des ersten Rohres von zwei Watt aus, so sind also zur Erzielung von 20 Kilowatt Wechselstromleistung fünf Verstärkerkaskaden notwendig. Werden die einzelnen Kaskaden noch zur Frequenzvervielfachung (siehe Abschnitt c dieses Paragraphen) benutzt, so erhöht sich die erforderliche Stufenzahl noch weiter, so daß ein fremdgesteuerter Sender ziemlichen Umfang annehmen kann.

b) Steuerung durch piezoelektrische Resonatoren. *Piezoeffekt und mechanische Eigenschwingung von Quarzresonatoren.* Es sollen hier nur, soweit dies zum Verständnis der von CADY[3]) in die Technik eingeführten Quarzresonatoren notwendig ist, die an Quarzkristallen auftretenden piezoelektrischen Erscheinungen kurz beschrieben

[1]) W. KUMMERER, E. N. T. 3, 408. 1926.
[2]) Telefunken, Brit. Pat. 265 612; Jahrb. f. drahtl. Telegr. 31, 131, 1928.
[3]) W. G. CADY, Proc. Inst. Rad. Eng. 10, 83. 1922.

werden (näheres über den Piezoeffekt siehe Bd. 10 d. Hdb.). Fig. 149 zeigt die vier Achsen eines Quarzkristalles, eine optische Achse, die durch die Spitzen der beiden hexagonalen Pyramiden hindurchläuft und drei elektrische Achsen, die senkrecht auf der optischen Achse stehen und durch die Ecken des hexagonalen Zylinders hindurchlaufen. Wird aus einem solchen Kristall eine ebene Platte oder ein Stab herausgeschnitten, so daß die Flächen a, b, c, d bzw. e, f, g, h senkrecht zu einer der elektrischen Achsen stehen, so zeigen diese den piezoelektrischen Effekt. Auf beiden Flächen bilden sich gleiche Ladungen mit entgegengesetztem Vorzeichen aus, wenn das Kristallstück durch irgendeine mechanische Beanspruchung in der Richtung der elektrischen Achse eine Formänderung (Ausdehnen oder Zusammenziehen) erleidet. Sind beide Flächen mit Metallbelegen versehen, so kann die Ladung mit einem Elektrometer nachgewiesen werden.

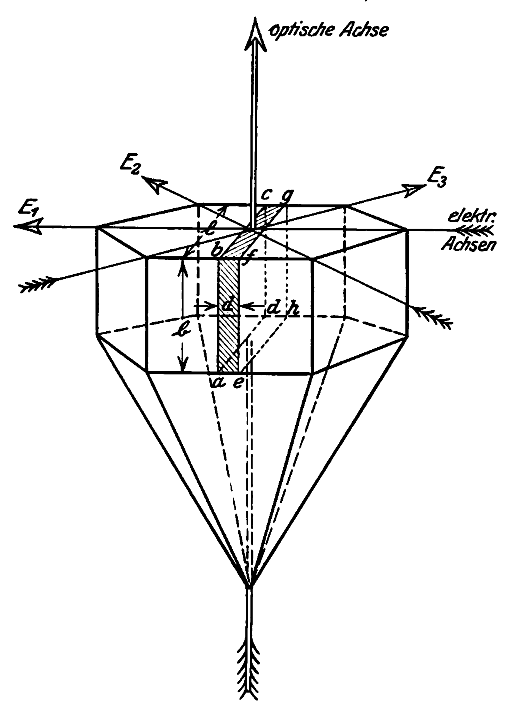


Fig. 149. Quarzkristall mit der optischen und den elektrischen Achsen.

Außer dem direkten piezoelektrischen Effekt läßt sich auch ein reziproker Effekt beobachten, durch den eine Formänderung der Kristallplatte hervorgerufen wird, wenn in Richtung der elektrischen Achse ein elektrisches Feld z. B. durch Anlegen einer Spannung an die beiden Metallbelege erzeugt wird. Das elektrische Feld übt auf die Kristallplatte eine mechanische Kraft aus, die je nach der Polarität der angelegten Spannung ein Zusammenziehen oder Ausdehnen in Richtung der elektrischen Achse und die umgekehrte Formänderung in den beiden anderen Koordinaten der Kristallplatte bewirkt, wobei das Gesamtvolumen der Platte konstant bleibt.

Wird an Stelle der Gleichspannung an die Belege eine Wechselspannung gelegt, so führt der Resonator infolge des reziproken Piezoeffektes im gleichen Takt erfolgende mechanische Schwingungen aus, die jedoch nur dann größere Amplituden annehmen, wenn die Frequenz der er-

regenden Wechselspannung mit einer der mechanischen Eigenfrequenzen des Resonators zusammenfällt. Bei zu großen Feldstärken können diese elastischen Schwingungen sogar so groß werden, daß ein Zersplittern des Resonators eintritt. Gleichzeitig bewirken aber auch die durch die mechanischen Schwingungen erfolgenden starken Dilatationen und Kompressionen einen entsprechend starken direkten Piezoeffekt, der die Metallbelegungen auflädt und eine elektrische Rückwirkung auf die primäre Spannungsquelle ausübt, deren Stärke von der Dämpfung des Quarzresonators und der Lage der elektrischen Erregerfrequenz zur mechanischen Resonanzfrequenz abhängt. Da die Dämpfung der Quarzresonatoren, die außer durch die rein mechanische Eigendämpfung des Kristallstückes noch durch die elektrische Dämpfung durch die angeschlossenen äußeren Schaltelemente gebildet wird, außerordentlich gering ist, kann die elektrische Rückwirkung im Resonanzfall recht beträchtlich werden. Durch dieses Zusammenwirken von mechanischer Resonanz und Piezoeffekt wirkt ein Quarzresonator mit genügender Genauigkeit ebenso wie ein elektrischer Resonanzkreis sehr geringer Dämpfung[1]).

Die mechanischen Eigenfrequenzen n von Kristallplatten lassen sich nun mit Hilfe der Beziehung

$$n = \frac{1}{2 \cdot l} \cdot v = \frac{1}{2 \cdot l} \sqrt{\frac{E}{\varrho}} \text{ Hertz} \tag{177}$$

berechnen, wobei l die Abmessung der Platte in der betreffenden Richtung also z. B. die Länge der Kante a, b oder b, c oder b, f in Fig. 149, v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, E den Elastizitätsmodul und ϱ die Dichte des Quarzes bedeutet. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v ist jedoch in gewissen Grenzen von Form und Abmessung des Resonators abhängig[2]). Nur für die Dickenschwingung (Dicke d in Fig. 149) kann sie unabhängig von den Abmessungen zu $v_d = 574 \cdot 10^3$ cm/sec angegeben werden, während sie in der Längsrichtung (Länge l in Fig. 149) zwei Werte besitzt, die sich angenähert wie $1 : \sqrt{2}$ verhalten und zwischen $500 \cdot 10^3$ und $700 \cdot 10^3$ cm/sec liegen. Wird die Frequenz in elektrische Wellenlängen umgerechnet, so ergibt sich für die Dickenschwingung $\lambda_{\text{elektr.}} = 104\ d_{(\text{mm})}$ m, während für die Längsschwingung $\lambda_{\text{elektr.}} = 102\text{—}140\ l_{(\text{mm})}$ m gilt.

---

[1]) Über einige weitere mechanische Effekte, die bei den Resonanzschwingungen der Kristalle auftreten, siehe bei A. Meissner, ZS. f. techn. Phys. 7, 585. 1926.

[2]) A. Hund, Proc. Inst. Rad. Eng. 14, 447. 1926. A. Meissner, Phys. ZS. 28, 621. 1927.

In gewissem Grade hängt außerdem die Eigenfrequenz der Resonatoren noch von der Befestigung zwischen den Elektroden, vor allem von einem Luftspalt zwischen Resonator und Belegen, sowie von der Temperatur ab. Der Temperaturkoeffizient ist verhältnismäßig gering, und zwar nimmt die Frequenz in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 30° C um 0,002 % je 1° Temperaturerhöhung ab. Der Einfluß des Luftspaltes wird erst auf Seite 445 behandelt.

Rein aus Gründen der Herstellung und Haltbarkeit (Auftreten von Doppelwelligkeit wegen ungleicher Dicke an verschiedenen Stellen) werden die Quarzresonatoren im allgemeinen nur mit Dicken zwischen 1 bis 10 mm hergestellt, während die anderen Abmessungen (Länge und Breite) durch die Größe der Quarzkristalle begrenzt sind. Für Wellen zwischen 100 und 1000 m wird daher die Dickenschwingung und für längere Wellen die Längsschwingung benutzt. Um auch Wellen unter 100 m mit kristallgesteuerten Sendern erzeugen zu können, geht man in Einzelfällen mit der Resonatordicke noch bis auf ca. 0,4 mm herunter oder man betreibt die Anfangsstufe des Senders mit einer längeren Wellen und nimmt in den einzelnen Verstärkerstufen eine entsprechende Vervielfachung der Frequenz vor (siehe § 3c d. Kap.).

Neuerdings sind auch Versuche angestellt worden, die Resonatoren so aus dem Kristall herauszuschneiden, daß ihre Flächen nicht (wie in Fig. 149) senkrecht sondern parallel zu einer der elektrischen Achsen verlaufen. Trotzdem solche Platten keinen direkten Piezoeffekt zeigen, sind sie doch zur Schwingungserzeugung brauchbar[1]).

Neben den Grundschwingungen treten allerdings nur bei der Längsschwingung beobachtbar noch eine Reihe Oberschwingungen auf, die sich besonders gut mit Hilfe der von Giebe und Scheibe[2]) gezeigten Leuchterscheinungen schwingender Quarzresonatoren in verdünnten Gasen nachweisen lassen.

Außer den Quarzkristallen besitzen eine große Zahl weiterer kristallinischer Substanzen piezoelektrische Eigenschaften und zwar zum Teil bedeutend stärker als Quarz, wie z. B. Rochelle-Salzkristalle, die einen ca. zehnfach stärkeren Piezoeffekt aufweisen. Trotzdem hat sich vor allem wegen seiner Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse für den praktischen Gebrauch bisher nur Quarz bewährt.

Das elektrische Ersatzschema der Quarzresonatoren. Wie von Dye[3]) gezeigt wurde, läßt sich ein Quarzresonator vollkommen durch die

---

[1]) W. G. Cady, Phys. Rev. **29**, 617. 1927. R. C. Hitchcock, Proc. Inst. Rad. Eng. **15**, 902. 1927.

[2]) E. Giebe und A. Scheibe, ZS. f. Phys. **33**, 335. 1925; **46**, 607. 1928.

[3]) D. W. Dye, Proc. Phys. Soc. London, **38**, 399. 1926.

in Fig. 150 dargestellte Reihen- und Parallelschaltung von Kapazitäten, Induktivitäten und Ohmischen Widerständen ersetzen. C_{st} ist dabei im wesentlichen identisch mit der statischen Kapazität zwischen den Belegen der Quarzplatte, die sich leicht nach den bekannten Formeln aus Plattengröße, Plattenabstand und Dielektrizitätskonstante des Quarzes errechnen läßt. Die Größen L_m, R_m und C_m hingegen stellen Schaltelemente dar, die in Wirklichkeit nicht vorhanden sind, aber in dieser Anordnung den gleichen Effekt wie ein Quarzresonator hervorbringen.

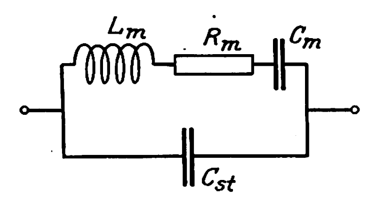


Fig. 150. Elektrisches Ersatzschema eines Quarzresonators.

Praktisch von größtem Interesse ist die Dämpfung der Quarzresonatoren. Da diese eine Reihenschaltung einer sehr kleinen Kapazität mit einer sehr großen Induktivität darstellen, ist die Resonanzkurve der Resonatoren am einfachsten aufzunehmen, indem mit Hilfe von Detektor und Galvanometer (Detektor mit Galvanometer, Resonator und Spannungsquelle in Reihe geschaltet) der durch den Resonator fließende

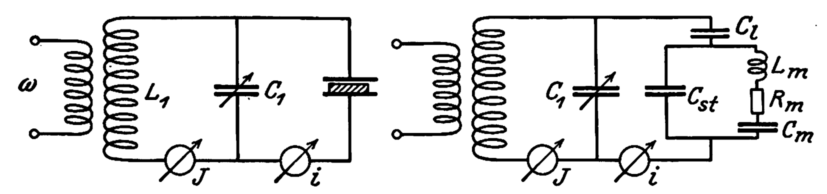


Fig. 151. Schaltung zur Aufnahme der Resonanzkurve von Quarzresonatoren nach Cady.

Strom als Funktion der Frequenz gemessen wird. In dieser Schaltung sind die ersten direkten Resonanzkurven von Quarzresonatoren aufgenommen worden[1]). Der in dieser einfachen Schaltung wegen der statischen Kapazität C_{st} bestehende Dauerausschlag des Galvanometers, kann durch eine Brückenschaltung beseitigt werden[2]). Je nach der Größe, der Eigenfrequenz und vor allem der Sauberkeit des Resonators liegen die logarithmischen Dämpfungsdekremente zwischen den Grenzen $d \approx 10^{-3} - 0{,}5 \cdot 10^{-4}$. Die Längsschwingung besitzt dabei meist eine größere Dämpfung als die Dickenschwingung.

Bei den ersten Untersuchungen von Quarzresonatoren, die von Cady vorgenommen wurden, lagen diese entsprechend Fig. 151 parallel zu einem elektrischen Schwingungskreis gleicher Resonanzfrequenz. Gemessen

[1]) A. Meissner, ZS. f. techn. Phys. 7, 585. 1926.

[2]) K. Heegner, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 29, 179. 1927.



wurde mit einem empfindlichen Thermoelement der Strom I im Schwingungskreis. Bei Änderung der Frequenz beginnt dieser mit Annäherung an die Resonanz zunächst entsprechend einer normalen Resonanzkurve zuzunehmen, ohne daß eine Beeinflussung durch den Quarzresonator eintritt, da dessen Dämpfung bedeutend geringer als die des Schwingungskreises ist. Erst in unmittelbarer Nähe der Resonanzfrequenz ω_0 ist eine Rückwirkung des Resonators auf den Schwingungskreis zu bemerken. Und zwar besitzt die Stromkurve, wie Fig. 152 zeigt, im Resonanzpunkt eine scharfe Einsattelung, die durch Überlagerung der normalen Resonanzkurve mit der inversen Resonanzkurve des Resonators entsteht. Denn dieser selbst stellt als eine Reihenschaltung von Induktivität und Kapazität einen mit Annäherung an die Resonanz abnehmenden Widerstand dar, der im Resonanzfall rein ohmisch und gleich R_m ist. Wie DYE gezeigt hat, können aus der Tiefe und Breite der Einsattelung die Größen der einzelnen Elemente des Ersatzkreies sowie die Dämpfung des Resonators errechnet werden. In dieser

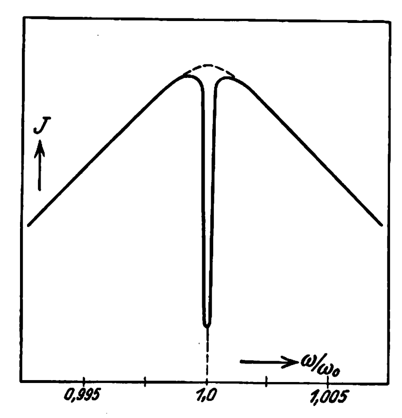


Fig. 152. Inverse Resonanzkurve eines Quarzresonators.

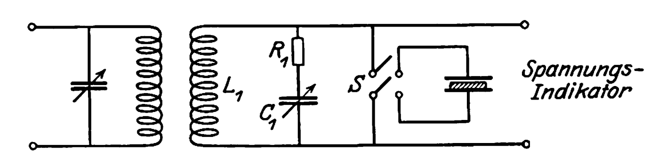


Fig. 153. Schaltung zur Messung des Scheinwiderstandes von Quarzresonatoren.

Arbeit finden sich auch nähere Angaben über die verschiedenen Methoden zur Aufnahme solcher Kurven[1]).

[1]) Allerdings ist bei der Betrachtung und Aufnahme solcher Kurven immer zu bedenken, daß es sich im Grunde um zwei gekoppelte Schwingungskreise handelt, die zu komplizierten Resonanzerscheinungen Anlaß geben können. Die hier skizzierten einfachen Verhältnisse sind nur vorhanden, solange die Kopplung kleiner als die kritische Kopplung bleibt. Da die Kapazität des Schwingungskreises meist sehr viel größer als die des Resonators ist, wird dies im allgemeinen zutreffen. Bei genaueren Betrachtungen müssen jedoch unbedingt die Kopplungsverhältnisse berücksichtigt werden, wie es z. B. von HEEGNER in der zitierten Arbeit angedeutet worden ist.

Für die späteren Betrachtungen über die Erzeugung und Stabilisierung von Schwingungen mit Hilfe der Quarzresonatoren ist es jedoch notwendig direkt den komplexen Scheinwiderstand $\mathfrak{R}$ bzw. den komplexen Leitwert $\frac{1}{\mathfrak{R}}$ des betreffenden Resonators als Funktion der Frequenz zu bestimmen. Für diese Messungen ist von WATANABE[2]) eine Ersatzmethode entsprechend Fig. 153 angegeben worden, bei der ein aus L_1, C_1 und R_1 bestehender Schwingungskreis, zu dem der Resonator parallel geschaltet werden kann, durch einen Röhrensender bekannter Frequenz erregt wird. Zuerst wird bei geöffnetem Schalter S dieser Kreis auf Resonanz für die betreffende Frequenz abgestimmt und mit Hilfe eines beliebigen, ungeeichten Spannungsindikators (Röhrenvoltmeter, Detektor mit Galvanometer oder dergleichen) die Spannung an L_1 festgestellt. Wird darauf der Schalter S geschlossen, so daß der Resonator parallel zum Schwingungskreis liegt, so muß die Kapazität C_1 um einen Betrag $\varDelta C_1$ verändert werden, um die gesamte Schaltung für die betreffende Frequenz wiederum auf Resonanz zu bringen. Ebenso muß auch der Widerstand R_1 um einen Betrag $\varDelta R_1$ verkleinert werden, bis der Spannungsindikator wieder den vorherigen Ausschlag anzeigt und somit die durch den Resonator vergrößerte Dämpfung wieder auf den alten Wert gebracht ist.

Bei einem Resonator ohne Luftspalt zwischen den Belegen und Resonator ist die imaginäre Komponente des gesuchten Scheinwiderstandes schon ohne weiteres gleich dem Betrage von $\varDelta C_1$ und zwar ist diese kapazitiv, wenn $\varDelta C_1$ negativ ist, d. h. wenn die Kapazität C_1 nach dem Anlegen des Resonators verkleinert werden muß, bzw. induktiv, wenn $\varDelta C_1$ positiv ist. Über die reelle Komponente R des Scheinwiderstandes hingegen können wir vorerst nur aussagen, daß sie proportional zu $\frac{1}{\varDelta R_1}$ ist. Beim direkten Auftragen der als Funktion der Frequenz beobachteten Werte von $\varDelta C_1$ als Ordinate und $\varDelta R_1$ als Abszisse ergibt sich daher unmittelbar das Vektordiagramm des komplexen Leitwertes $\frac{1}{\mathfrak{R}}$ des Resonators, das wie die Leitwertdiagramme aller solcher Schaltanordnungen einen Kreis darstellt, aus dessen Lage und Durchmesser die Größen der einzelnen Schaltelemente des Ersatzschemas entnommen werden können.

Fig. 154 zeigt ein solches Leitwertsdiagramm. An die einzelnen Meßpunkte, die recht gut auf einem Kreisbogen liegen, ist die Konden-

[1]) J. WATANABE, Journ. Inst. Electr. Eng. of Japan, Mai 1927; inzwischen in Übersetzung in der E. N. T. 5, 45. 1928 erschienen.



satorstellung des Röhrensenders angeschrieben, wobei in diesem Bereich 1^0 Kondensatoränderung einer Änderung $\Delta\,\omega = 18$ entspricht. Aus der Verschiebung des Kreismittelpunktes von der Abszisse kann zuerst die Größe von C_{st} ermittelt werden, denn es ist der Betrag dieser Verschiebung $\Delta\,C_1 = C_{st}$. Aber auch die Größe von R_m (siehe Ersatzschema Abb. 150) kann leicht aus dem Diagramm entnommen werden.

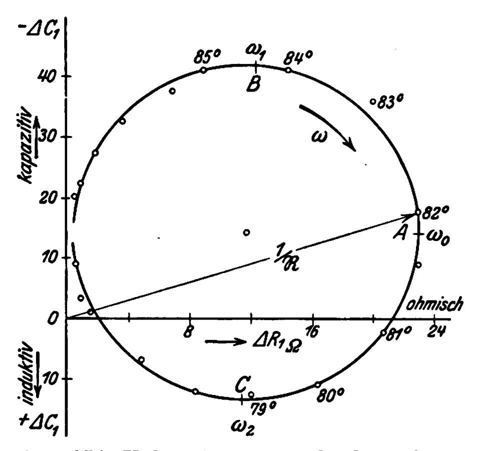


Fig. 154. Vektordiagramm des komplexen Leitwertes eines Quarzresonators. ($l = 5{,}72$ cm; $b = 0{,}78$ cm; $d = 0{,}20$ cm; $\omega_0 = 304\,000$)

Denn im Falle der Resonanz zwischen L_m und C_m ($\omega_0^2\,L_m\,C_m = 1$; in Diagramm 154 im Punkte A des Kreisbogens) liegt außer der Kapazität C_{st}, die wie gesagt eine Verschiebung des Kreises hervorruft, nur der rein ohmische Widerstand R_m parallel zu C_1. Zwischen R_m und $\Delta\,R_1$ besteht dann, da praktisch $C_{st} \ll C_1$ ist, die leicht abzuleitende Beziehung $R_m = \frac{1}{\Delta\,R_1\,\omega_0^2\,C_1^2}$, so daß R_m mit Hilfe des maximalen Wertes von $\Delta\,R_1$ berechnet werden kann. Dadurch ist auch gleichzeitig der Abszissenmaßstab des Leitwertdiagramms gefunden. Der Dämpfungsfaktor δ des Resonators schließlich ist durch die Beziehung $\delta = \frac{\omega_2 - \omega_1}{2}$ gegeben, wobei ω_2 bzw. ω_1 die Kreisfrequenzen bedeuten, bei denen die imaginären Komponenten des Leitwertes ihre maximalen Werte besitzen (Punkte B und C in Diagramm 154). Ist R_m und δ bestimmt, so können mit Hilfe bekannter Beziehungen auch

$$L_m = \frac{R_m}{2\,\delta} \tag{178}$$

und

$$C_m = \frac{1}{\omega_0^2\,L_m} \tag{179}$$

berechnet werden.

Aus dem Leitwertdiagramm Fig. 154 ergibt sich mit Hilfe obiger Beziehungen für den betreffenden Resonator das logarithmische Dämpfungsdekrement zu $d = \frac{\delta}{\nu_0} = 10{,}4 \cdot 10^{-4}$ (ν_0 = Resonanzfrequenz des Resonators, $\omega_0 = 2\,\pi\,\nu_0$) und die übrigen Konstanten zu $R_m = 71\,000\ \Omega$,



$L_m = 717$ Hy, $C_m = 0{,}015\ \mu\mu F$, $C_{st} = 15\ \mu\mu F$. Der Quarzresonator stellt also elektrisch eine Reihenschaltung einer sehr großen Induktivität mit einer kleinen Kapazität dar. Das Dämpfungsdekrement kann schon durch gering scheinende äußere Einflüsse, z. B. durch Unreinigkeiten beträchtlich vergrößert werden. Bei allen Untersuchungen sind deshalb nur gut gesäuberte und vor allem getrocknete Resonatoren zu verwenden.

Die Ausmessung eines Resonators in dieser Schaltung erfordert allerdings eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln. Vor allem ist entsprechend der obigen Bemerkung die Kopplung der beiden Kreise lose zu halten, d. h. eine große Kapazität C_1, der zur Feinregulierung ein besonderer Kondensator parallel geschaltet wird, zu verwenden. Fernerhin ist bei der Untersuchung ein Röhrensender zu verwenden, dessen Frequenz über die Zeitdauer jeder Messung vollkommen konstant bleibt und sehr fein regulierbar ist. Ebenso muß auch der Widerstand R_1 sehr fein veränderlich sein und darf vor allem keine oder nur eine für alle Stufen gleichbleibende Induktivität besitzen.

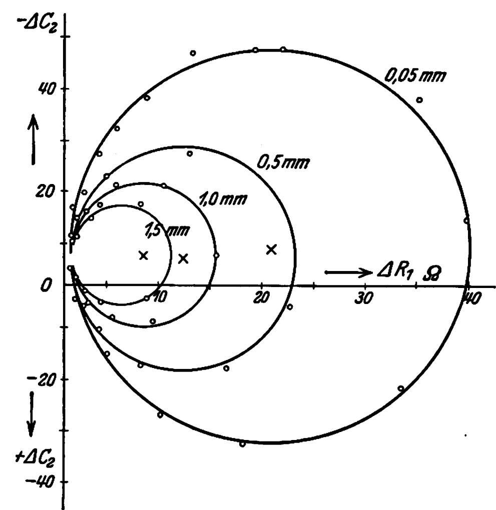


Fig. 155. Leitwertsdiagramm eines Quarzresonators bei verschiedenen Luftspalten.

Alle diese Ersatzschaltelemente sind jedoch in weitgehendem Maße von der Anbringung des Resonators zwischen den metallischen Belegen, vor allem von der Größe des Luftspaltes abhängig.

Praktisch am wichtigsten ist der Einfluß des Luftspaltes auf die Eigenfrequenz des Resonators sowie auf die Kopplung mit den übrigen angeschlossenen Schaltelementen. In Fig. 155 ist eine Reihe Leitwertdiagramme, die an einem Quarzresonator (Länge $l = 2{,}24$ cm; Breite $b = 0{,}87$ cm; Dicke $d = 0{,}40$ cm; $\omega_0 = 7{,}8 \cdot 10^5$) bei verschiedenen Luftspalten aufgenommen worden sind, wiedergegeben. Am auffallendsten ist die Abnahme des Kreisdurchmessers mit zunehmendem Luftspalt, die nicht durch Vergrößerung der Dämpfung, sondern nur durch die Veränderung der Kopplung verursacht wird, da der Luftspalt wie ein vorgeschalteter Kondensator wirkt. Theoretisch sollte die Dämpfung unabhängig vom Luftspalt sein; durch Verluste und Resonanzerschei-

nungen der Luftsäule im Luftspalt kann dieser jedoch einen beträchtlichen Einfluß auch auf die Dämpfung ausüben[1]). Die Eigenfrequenz des Resonators nimmt bei Vergrößerung des Luftspaltes um einen kleinen Betrag zu, (z. B. bei obigem Resonator bei der dargestellten Vergrößerung des Luftspaltes um ca. 160 Hertz), so daß durch Verändern des Luftspaltes in gewissen Grenzen eine sehr feine Einstellung der Resonanzfrequenz möglich ist[2]).

Die Verwendung von Quarzresonatoren zur Frequenzkontrolle. Von Giebe und Scheibe (l. c.) ist zur Frequenzkontrolle von Sendern mit Hilfe von Quarzresonatoren eine auf den Leuchterscheinungen der Resonatoren in verdünnten Gasen beruhende Methode angegeben worden. Wird eine schwingende Kristallplatte in ein Gefäß gebracht, das mit einem verdünnten Gas z. B. Neon gefüllt ist, so treten an den Punkten, die besonders starken Formänderungen ausgesetzt sind infolge der hohen piezoelektrischen Spannung leuchtende Entladungen auf, die direkt den Schwingungsverlauf längs der Platte anzeigen. Da das Ein- und Aussetzen der Schwingung und damit auch der Leuchterscheinung wegen der geringen Dämpfung der Resonatoren sehr scharf erfolgt, lassen sich so sehr genaue Frequenzkontrollen ausführen. Die Leuchterscheinung kann auch vom Quarzresonator getrennt werden, indem dieser mit der Spannungsquelle und einer normalen Glimmlampe in Reihe geschaltet wird. Die Glimmlampe leuchtet dann nur auf, wenn der Resonator mit der Senderfrequenz in Resonanz ist. An Stelle dieser Maximalmethoden ist es in manchen Fällen vorteilhafter, eine Minimalmethode anzuwenden, bei welcher der Resonator parallel zu einem mit dem Sender gekoppelten Resonanzkreis gelegt wird. Liegt am Schwingungskreis außerdem noch eine Indikatorglimmlampe, so leuchtet diese auf solange die Frequenz auch nur um ein geringes von der Eigenfrequenz des Resonators abweicht. Sind jedoch beide Frequenzen genau gleich, so fällt die Spannung am Schwingungskreis zusammen und die Glimmlampe erlöscht. Näheres über diese Schaltungen siehe bei Scheibe[3]) sowie Meissner[4]).

Die Selbsterregung von Sendern mit Quarzresonatoren. In der Technik besteht neben dem Bedürfns nach einer genauen Frequenzkontrolle, noch hauptsächlich ein solches nach Sendern, deren Frequenz weitgehend unabhängig von äußeren Einflüssen, wie, Heizung- und Anodenspannung-, Belastungsänderungen und dergleichen

[1]) D. W. Dye sowie K. Heegner, l. c.
[2]) Näheres über den Einfluß des Luftspaltes siehe bei Watanabe, l. c.
[3]) A. Scheibe, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 28, 15. 1926.
[4]) A. Meissner, ZS. f. techn. Phys. 7, 585. 1926.

ist, und über lange Zeiten völlig konstant bleibt. Diesen Anforderungen werden in ausreichendem Maße wohl nur die Sender gerecht, die mit Selbsterregung oder Frequenzstabilisierung durch Quarzresonatoren arbeiten. Wir wollen hier zuerst das Problem der Selbsterregung mit Hilfe von Quarzresonatoren behandeln.

In Fig. 156 ist eine von CADY[1]) entworfene Schaltung, bei der die Rückkopplung durch den Resonator selbst erfolgt in zwei prinzipiellen Formen die sich nur im Anschluß des einen Belegpaares voneinander unterscheiden, wiedergegeben. Der Resonator, der hier nur in der Längsschwingung benutzt werden kann, besitzt zwei Paare von Belegungen, von denen das eine mit dem Gitter, das andere mit der Anode verbunden ist.

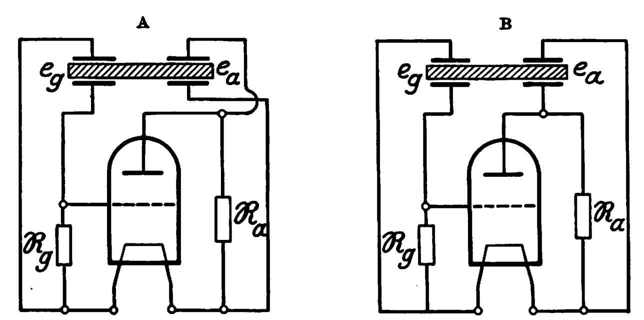


Fig. 156. Selbsterregerschaltung mit Rückkopplung über Quarzresonator.

Parallel zu den Belegungen liegen außerdem noch die Widerstände $\mathfrak{R}_a$ bzw. $\mathfrak{R}_g$, die aus Ohmischen Widerständen, aus Kapazitäten oder Induktivitäten oder auch aus Schwingungskreisen (L || C) bestehen können. Sind beide rein Ohmsche Widerstände, so wird die Frequenz nur durch die Eigenschwingung des Resonators bestimmt, und zwar erregt sich bei Schaltung A die Grundschwingung und bei Schaltung B die erste Oberschwingung des Resonators.

Die Selbsterregerformel (174) ist natürlich auch in diesem Falle ebenso wie bei jeder beliebigen anderen Rückkopplungsschaltung gültig. Die folgenden Betrachtungen sollen auf die Fälle beschränkt werden, bei denen die Widerstände $\mathfrak{R}_a$ und $\mathfrak{R}_g$ kleiner sind als die Scheinwiderstände des Resonators, da dann der Verstärkungsgrad des Rohres durch den Resonator kaum mehr beeinflußt wird, und nur der Rückkopplungsfaktor $\mathfrak{K}$, das ist hier das Verhältnis zwischen den Spannungen an den beiden Belegpaaren, näher untersucht werden muß. Alle anderen Zustände sind auf Grund dieser Überlegungen dann leicht zu überschauen.

[1]) W. G. CADY, Proc. Inst. Rad. Eng. 10, 83. 1922.

Die vektorielle Darstellung des Rückkopplungsfaktors $\mathfrak{K}$, der in einer Kompensationsschaltung als Funktion der Frequenz gemessen werden kann, ergibt wiederum einen Kreis, dessen Lage zur Abszisse verschieden ist, je nachdem der Resonator in seiner Grundschwingung oder ersten Oberschwingung erregt wird. Ein auf der Gitterseite parallel zum Resonator liegender Widerstand läßt dabei den prinzipiellen Verlauf dieses Diagrammes ungeändert und hat hauptsächlich Einfluß auf die Größe und nur in geringem Maße auch auf die Phase von $\mathfrak{K}$. So verringert z. B. ein parallel geschalteter Kondensator den Absolutbetrag von $\mathfrak{K}$ ganz beträchtlich, während die Phase fast konstant bleibt

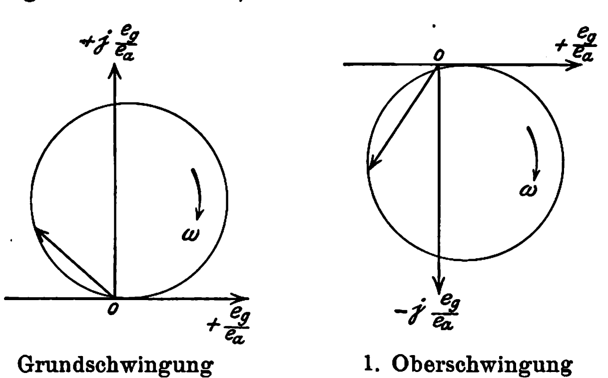


Fig. 157. Rückkopplungsfaktor $\mathfrak{K} = \frac{e_g}{e_a}$ des Quarzresonators bei Erregung entspr. Fig. 156.

In Fig. 157 sind zwei solche Kreisdiagramme für die Grund- und erste Oberschwingung dargestellt. Wir erkennen daraus, daß es in dieser Schaltung überhaupt nicht möglich ist, einen phasenreinen Rückkopplungsfaktor zu erhalten, die Frequenz der selbsterregten Schwingung muß daher immer von der Eigenfrequenz des Resonators und auch etwaiger auf der Anodenseite liegender Schwingungskreise abweichen. Auf Grund der früheren Überlegungen läßt sich leicht feststellen, in welchem Sinne die Frequenz vom Resonanzpunkt verschoben sein muß. Die beiden Schaltungen Fig. 156 verhalten sich dabei vollkommen ähnlich, nur daß infolge des Umpolens der Resonatorbelege die Phasenbedingung der Rückkopplung umgekehrt ist, und damit auch die Abweichung der Selbsterregungsfrequenz von der Resonanzfrequenz im entgegengesetzten Sinne erfolgt.

Watanabe hat die theoretischen Folgerungen experimentell weitgehend bestätigt. Da die Rückkopplung, die auf diesem Wege zu erreichen ist, wegen der ungünstigen Phasenbedingung nur verhältnismäßig gering ist, benutzte er bei seinen Versuchen einen dreistufigen

Widerstandsverstärker, der durch den Quarzresonator rückgekoppelt und an der Eingangs- bzw. Ausgangsseite mit $\mathfrak{R}_g$ (Kondensator) bzw. $\mathfrak{R}_a$ (Schwingungskreis) belastet war. Um Selbsterregung mit nur einem Rohr erreichen zu können hat Cady[1]) die in Fig. 158 wiedergegebene Schaltung vorgeschlagen, bei der die piezoelektrische Rückkopplung noch durch eine magnetische Rückkopplung unterstützt wird. Allerdings ist es schwer beide Rückkopplungen mit der gleichen Phase zu erhalten, und vor allem muß darauf geachtet werden, daß die magnetische Rückkopplung nicht schon allein zur Selbsterregung ausreicht, denn die sich sonst erregende Frequenz kann völlig von der Resonanzfrequenz des Resonators abweichen.

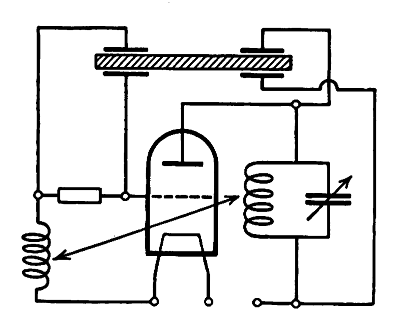


Fig. 158. Schaltung mit magnetischer und piezo-elektrischer Rückkopplung.

Bei einer weiteren Gruppe von Selbsterregerschaltungen[2]) erfolgt die Rückkopplung ebenfalls durch den Quarzresonator selbst. Dieser ist jedoch entsprechend Fig. 159 zwischen Gitter und Anode eingeschaltet, während Gitter und Kathode bzw. Anode und Kathode über die Widerstände $\mathfrak{R}_a$ und $\mathfrak{R}_g$, die aus Drosselspulen, Kondensatoren oder abgestimmten Kreisen bestehen können, mit der Kathode verbunden sind. Die Rückkopplungsbedingungen sind bei dieser Schaltung ähnlich wie bei der früher besprochenen Schaltung mit Selbsterregung durch die Gitter-Anodenkapazität. Selbsterregung kann nur dann einsetzen, wenn $\mathfrak{R}_g$ und $\mathfrak{R}_a$ beide entweder kapazitiv oder induktiv sind. Im ersteren Falle erregt sich eine Frequenz, für die der Quarzresonator einen induktiven Scheinwiderstand darstellt, und die Frequenz der Selbsterregung entsprechend dem Leitwertsdiagramm Fig. 154 höher als die Resonanzfrequenz ist. Im zweiten Falle bei induktivem $\mathfrak{R}_g$ und $\mathfrak{R}_a$ erregt sich eine Frequenz, die unterhalb der Resonanzfrequenz des Resonators liegt. In beiden Fällen wird jedoch wegen der geringen Dämpfung des Resonators die Abweichung von der Resonanzfrequenz nur außerordentlich gering bleiben. Die Widerstände $\mathfrak{R}_a$ und $\mathfrak{R}_g$ werden

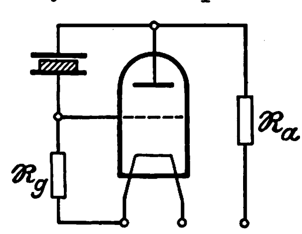


Fig. 159. Rückkopplungsschaltung mit Quarzresonator zwischen Gitter-Anode.

[1]) W. G. Cady, U. S.-Patent 1450246, April 1923.

[2]) G. W. Pierce, Proc. American Akad. of Arts and Science 59, 82. 1923.

meist durch zwei Schwingungskreise, die angenähert die gleiche Resonanzfrequenz wie der Resonator besitzen, dargestellt, wobei aber wiederum zu beachten ist, daß Selbsterregung bereits durch die natürliche Gitter-Anodenkapazität erfolgen kann[1]).

Praktisch die größere Bedeutung besitzen jedoch die Schaltungen, bei denen der Resonator entsprechend Fig. 160 an Stelle eines Schwin-

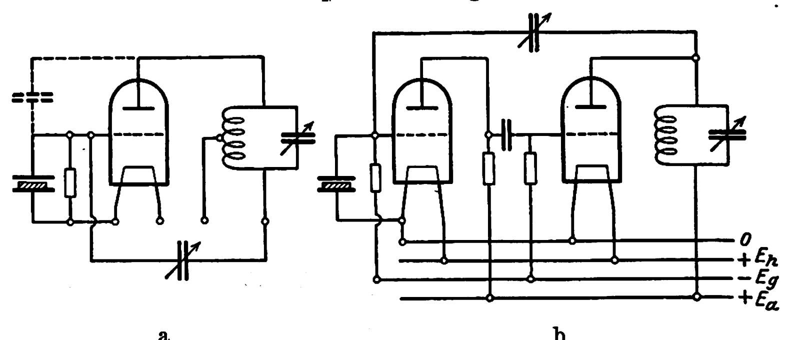


Fig. 160. Selbsterregerschaltungen mit Quarzresonator im Gitterkreis.

gungskreises zwischen Gitter und Kathode der Röhre eingeschaltet ist, wobei er allerdings an der Rückkopplung direkt in keiner Weise mehr teilnimmt, sondern nur durch Beeinflussung des wirksamen Gitterwiderstandes sowohl den Verstärkungsgrad wie auch den Rückkopplungsfaktor beeinflußt.

In Fig. 160a ist eine Schaltung für die Dickenschwingung der Resonatoren mit induktiver, durch den Neutrodyne-Kondensator regulierbarer Rückkopplung wiedergegeben. Und zwar muß diese Rückkopplung so eingestellt sein, daß sie allein zur Selbsterregung nicht ausreicht, diese vielmehr nur bei Mitwirkung des Resonators erfolgen kann. Zum Verständnis von dessen Wirkung in dieser Schaltung ist es jedoch notwendig, nochmals kurz auf die Resonanzeigenschaften einzugehen.

Betrachten wir einen Quarzresonator allein ohne parallelliegende äußere Schaltelemente, so zeigt er, wie wir oben sahen, die charakteristischen Eigenschaften einer Serienresonanzschaltung mit einem Minimum des Widerstandes im Resonanzfall. Weitgehend anders liegen aber die Verhältnisse, wie Dye (l. c.) gezeigt hat, wenn parallel zum Resonator noch eine äußere Zusatzkapazität geschaltet wird. Der Scheinwiderstand einer solchen Schaltanordnung, der außerhalb der Resonanz im wesentlichen gleich dem Widerstand der Zusatzkapazität ist, nimmt beim Fortschreiten von niedrigen zu höheren

[1]) Weitere experimentelle Einzelheiten über diese Schaltung siehe bei Watanabe, l. c.

Frequenzen mit Annäherung an die Resonanzfrequenz zunächst wie beim Fehlen der Zusatzkapazität ab; erreicht jedoch schon vor der Resonanz des Resonators ein Minimum, nimmt bei weiterer Frequenzsteigerung wieder zu und erreicht bei Frequenzen oberhalb der Resonanz einen Maximumwert, der größer als der kapazitive Widerstand außerhalb des Resonanzbereiches ist. Bei Frequenzsteigerung über diesen Punkt nimmt der Scheinwiderstand wieder auf den der Zusatzkapazität entsprechenden Betrag ab. (Näher mathematische wie experimentelle Behandlung siehe bei DYE.)

Nur durch diese Zunahme des wirksamen Gitterwiderstandes oberhalb der Resonatorresonanz ist es zu erklären, daß in dieser Schaltung der Resonator das Einsetzen der Schwingungen ermöglicht. Die Schaltung 160a kann auch durch Fortlassen des Neutrodyne-Kondensators so modifiziert werden, daß die Rückkopplung allein über die natürliche Gitter-Anodenkapazität erfolgt. In Fig. 160b ist noch eine für längere Wellen (Längsschwingung der Resonatoren) geeignete Schaltung mit zwei Rohren nach HEEGNER[1]) wiedergegeben, bei der die Rückkopplung kapazitiv über einen Zusatzkondensator erfolgt. Nach CROSSLEY[2]) wird die Leistung, die diesen Schaltungen entnommen werden kann, um ein vielfaches gesteigert, wenn die Gitterableitung nicht, wie in den Fig. 160a u. b gezeigt wird, durch Ohmsche Widerstände, sondern durch Drosselspulen und Vorspannungsbatterien erfolgt.

Auch bei den Selbsterregerschaltungen mit Quarzresonatoren treten immer noch in gewissem Umfange Frequenzschwankungen auf, die sich prinzipiell nicht von den Frequenzschwankungen bei den früher diskutierten Rückkopplungsschaltungen unterscheiden können, da beide Arten von Schaltungen auf gleichen Grundsätzen aufgebaut sind. In der Tat läßt sich auch bei allen in diesem Abschnitt beschriebenen Rückkopplungsschaltungen eine Abhängigkeit der Frequenz von Heizstrom, Gitter- und Anodenspannung, Belastungsänderungen und dergleichen feststellen. Allerdings bleibt deren Absolutbetrag wegen der außerordentlich geringen Dämpfung der Quarzresonatoren innerhalb gewisser, für die derzeitigen Anforderungen ausreichenden Grenzen. Im ungünstigsten Falle kann die Änderung gleich der Breite der Resonanzkurve werden, so daß sie leicht mit Hilfe des Dämpfungsdekrementes errechnet werden kann ($\Delta\,\omega_{max} \approx 4\,\delta \approx \nu_0\,d$).

Aus den zuletzt besprochenen Schaltungen lassen sich bei richtiger Dimensionierung der Schwingungskreise und richtiger Einstellung

[1]) A. MEISSNER, ZS. f. techn. Phys. 6, 385. 1926.
[2]) A. CROSSLEY, Proc. Inst. Rad. Eng. 15, 9. 1927.

von Rückkopplung und Arbeitspunkt Wechselstromleistungen bis zu ca. 60 Watt entnehmen. Für die Frequenzkonstanz ist es jedoch im allgemeinen vorteilhafter, sich mit geringeren Leistungen zu begnügen. Bei Sendern, von denen größte Konstanz der Frequenz verlangt wird,

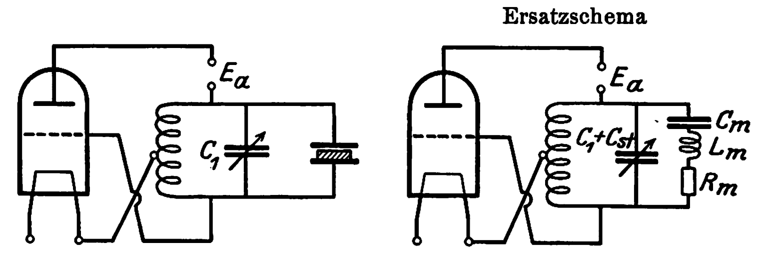


Fig. 161. Frequenzstabilisierung durch Quarzresonator.

dürfen die einzelnen Schaltelemente nicht auf Resonanz abgestimmt sein, sondern sollen möglichst aperiodisch sein, damit allein der Resonator die Frequenz bestimmt. Auch die Rückkopplung muß dann so lose gemacht werden, daß sich die Schaltung gerade nur noch in der Eigenfrequenz des Resonators erregen kann. Die zur Verfügung stehende Wechselstromleistung beträgt dann allerdings nur wenige Watt.

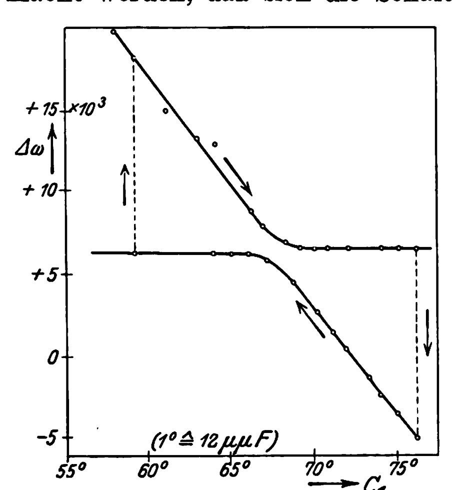


Fig. 162. Stabilisierungsbereich der Schaltung Fig. 161.

Frequenzstabilisierung durch Quarzresonatoren. Eine noch größere Konstanz der Frequenz scheint sich mit Hilfe der bereits von Cady angegebenen Methode der Frequenzstabilisierung durch Quarzresonatoren erreichen zu lassen. Wird ein Quarzresonator entsprechend Fig. 161 parallel zu dem Anodenschwingungskreis eines durch normale Rückkopplung selbsterregten Röhrensenders gelegt, so treten bei genügend fester Kopplung zwischen Schwingungskreis und Resonator Zieherscheinungen auf[1]). Bei einer Änderung der Schwingungskreiskapazität ändert sich die Frequenz nach einer durch Fig. 162 gegebenen

[1]) Der Kopplungskoeffizient k ist bei dieser Schaltung angenähert durch die Beziehung $k^2 = Cm/C_1$ gegeben. Über die Zieherscheinungen dieser Schaltung siehe auch K. Heegner, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 29, 177. 1927.

Kurve. In der Umgebung des Resonanzpunktes des Resonators existiert also ein Bereich, in dem die Frequenz der Selbsterregung durch Änderungen von C_1 fast nicht beeinflußt wird. In gleichem Maße bleibt in diesem Gebiet die Frequenz auch unbeeinflußt von den übrigen oben genannten Ursachen der Frequenzänderungen[1]).

Allerdings besitzt diese Schaltung den für die Anwendung außerordentlich schwerwiegenden Nachteil, daß sie auch außerhalb des Stabilisierungsbereiches schwingt, und daß im eingeschalteten Zustand ohne Änderung von C_1 nicht ohne weiteres zu erkennen ist, ob der Arbeitspunkt wirklich im Stabilisierungsbereich oder außerhalb liegt. Praktisch werden daher fast ausschließlich die vorher beschriebenen Schaltungen benutzt.

a) Frequenzvervielfachung durch Rohre. Da sich Quarzresonatoren praktisch mit genügender Sicherheit und vor allem Nebenwellenfreiheit nur bis zu Eigenfrequenzen von ca. $3 \cdot 10^6$ Hertz ($\lambda = 100$ m) herstellen lassen, ist man bei kristallgesteuerten Sendern, die mit höheren Frequenzen arbeiten sollen, gezwungen, außer der Verstärkung der Energie noch eine Frequenzvervielfachung vorzunehmen. Diese ist auf einfachem Wege dadurch möglich, daß man in der in Fig. 148 gezeigten Verstärkerschaltung wohl den Gitterkreis auf die Grundfrequenz abstimmt, den Anodenkreis aber je nach der gewünschten Vervielfachung auf die entsprechende harmonische Oberfrequenz. Wird durch geeignete Wahl des Arbeitspunktes sowie der Stromaussteuerung dafür gesorgt, daß der Anodenstrom eine recht große Amplitude der betreffenden Harmonischen enthält, so entsteht am Schwingungskreis eine Wechselspannung dieser Oberfrequenz, und die Anodenspannung kann bei richtiger Dimensionierung des Schwingungskreiswiderstandes ebenso wie bei normalen Sendern voll ausgesteuert werden. Um dem Sender die maximale Leistung entnehmen zu können, ist es dabei notwendig, durch negative Gittervorspannung den Arbeitspunkt soweit ins Negative zu verschieben, daß sich z. B. bei Verdoppelung der Frequenz die Zeiten der Stromstöße zu den Strompausen wie 1 : 4 verhalten[2]).

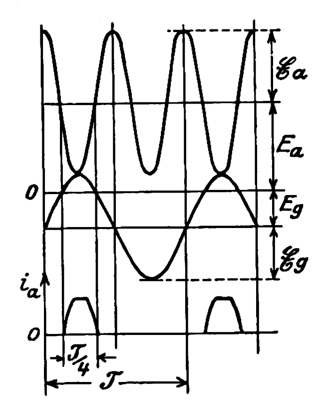


Fig. 163. Strom- und Spannungsverlauf bei Frequenzverdoppelung.

---

[1]) Weiteres über den Verlauf dieser Kurven siehe bei WAATANBE, l. c.

[2]) W. KUMMERER, E. N. T. 3, 408. 1926.

Strom- und Spannungsverlauf an der Röhre für einen solchen Fall ist in Fig. 163 wiedergegeben. Die Amplitude der notwendigen Gitterwechselspannung ergibt sich aus der Bedingung voller Stromaussteuerung wieder angenähert zu $\mathfrak{E}_g \approx E_g + E_s$. Die Wechselstromleistung, die den Rohren maximal entnommen werden kann, nimmt bei gleichem E_a und I_s bei Frequenzverdoppelung auf $\frac{1}{2}$, bei Verdreifachung auf $\frac{1}{3}$ usw. der normalen Energie ab, da wegen der kürzeren Stromstöße auch die aufgenommene Gleichstromleistung in gleichem Verhältnis sinkt.

Die Frequenzvervielfachung hat noch den praktischen Vorteil, daß infolge der verschiedenen Abstimmung von Gitter- und Anodenkreis sowohl die Rückwirkung der einzelnen Stufen aufeinander wie auch die Rückkopplung innerhalb einer Stufe selbst beseitigt wird. Trotzdem zieht man es im allgemeinen vor, auch in den Stufen, in denen eine Frequenzvervielfachung vorgenommen wird, die Gitter-Anodenkapazität zu neutralisieren.

§ 4. Tastung und Modulation der Sender.

In den bisherigen Abschnitten war der Röhrensender nur rein in seinen Eigenschaften als Wechselstromgenerator behandelt worden. Für den praktischen Nachrichtenverkehr ist jedoch zur Übermittlung der Signale entweder eine Tastung (Telegraphiesender) oder eine Modulation (Telephoniesender) der Sendeenergie notwendig. Im ersteren Falle wird die Leistung voll ausgesteuert, d. h. sie schwankt entsprechend den Telegraphiezeichen zwischen Null und dem maximal möglichen Wert, während bei der Modulation die Schwingung dauernd erhalten bleibt und nur in der Amplitude durch ein an sich beliebiges Steuerorgan dem Charakter der zu übermittelnden Signale entsprechend beeinflußt wird. Bei beiden Arten der äußeren Beeinflussung des Senders ist es natürlich notwendig, daß die Schwingungen mit völliger Sicherheit dieser Beeinflussung folgen, z. B. beim Schließen des Tastorganes sofort auf den vollen Betrag anspringen und beim Öffnen abreißen bzw. der Stärke der Beeinflussung völlig proportional zu- oder abnehmen; eine Bedingung, die oft nicht ganz leicht zu erfüllen ist.

Da eine exakte Berechnung der Schwingungsamplitude eines Röhrensenders wegen des formelmäßig schwer erfaßbaren Verlaufes der Kennlinie kaum möglich ist[1]), kann das oben aufgestellte Problem: ob und

[1]) Versuche hierzu siehe: H. G. Möller, Jahrb. f. drahtl. Telegr. **14**, 326. 1919; A. Blondel, C. R. **169**, 943. 1919; E. V. Appelton und B. van der Pol, Phil. Mag. **43**, 177. 1922; G. Joos, Jahrb. f. drahtl. Telegr. **20**, 416. 1922. G. Jobst, Telef.-Zeit. **9**, Heft 47, S. 11, 1927.



in welchem Umfange eine Senderöhre in einer bestimmten Schaltung zur Tastung bzw. Modulationen brauchbar ist, nur auf experimentellem Wege beantwortet werden und zwar mit Hilfe der von RUKOP[1]) angegebenen Reißdiagramme. Es muß dabei von vornherein eine Trennung in der Behandlung der selbsterregten und der fremdgesteuerten Sender vorgenommen werden, und zwar soll hier vorwiegend der selbsterregte Sender behandelt werden, da bei diesem die Verhältnisse wegen der komplizierten inneren Zusammenhänge bedeutend schwieriger zu übersehen sind. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sind dann verhältnismäßig einfach auf die fremderregten Sender zu übertragen.

a) Reißdiagramme nach RUKOP. Bei allen technisch brauchbaren Steuerschaltungen wird die primäre unabhängige Variable, auf die sich die äußere Beeinflussung erstreckt, durch die Steuergleichspannung E_{st} des Rohres gebildet, die entweder durch Variation der Anoden- oder der Gittergleichspannung verändert werden kann. Um die Eignung eines Rohres bzw. einer Schaltung zur Tastung oder Modulation zu untersuchen, ist es daher notwendig, die vom Sender gelieferte Energie als Funktion der Steuergleichspannung festzustellen, wobei alle anderen unabhängigen Variablen, wie Durchgriff des Rohres, Betriebszustand, vor allem aber die Rückkopplung als Parameter eingeführt werden müssen. RUKOP hat in den Reißdiagrammen die drei hauptsächlichsten Variablen vereinigt, indem er den Schwingungskreisstrom J_L, der die zur Verfügung stehende Wechselstromenergie angibt, als Funktion der Steuergleichspannung mit der Rückkopplung als Parameter darstellt. Aus dem Verlauf dieser Kurven läßt sich erkennen, ob und für welche Rückkopplung eine Schaltung zur Modulation bzw. Tastung am besten geeignet ist. Ebenso läßt sich leicht der Einfluß von Änderungen des Betriebszustandes, der Schaltung oder der Röhreneigenschaften durch den Vergleich solcher Diagramme feststellen. Bei den normalerweise benutzten (von RUKOP Grunddiagramme bezeichnet) Diagrammen wird an Stelle der Steuergleichspannung die Gittergleichspannung benutzt. Diese Darstellung hat den Vorteil, daß sie den Einfluß des Gitterstromes klar erkennen läßt und unmittelbar für den betreffenden Betriebszustand zu gebrauchen ist, andererseits den Nach-

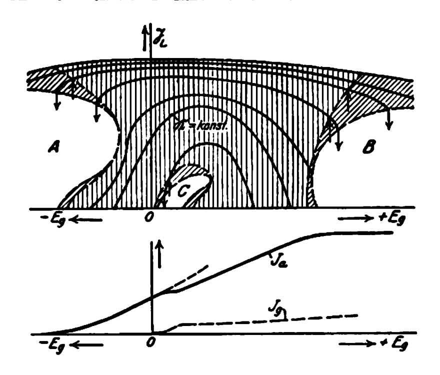


Fig. 164. Reißdiagramm nach RUKOP.

[1]) H. RUKOP, ZS. f. techn. Phys. 5, 260, 299, 387, 441 und 596. 1924.

teil, daß zur Prüfung des Einflusses der Anodenspannung mehrere Diagramme angefertigt werden müssen.

In Fig. 164 ist ein normales Grunddiagramm mit Kurven konstanter Rückkopplung dargestellt, wie es bei den meisten Senderöhren in einer normalen Rückkopplungsschaltung, z. B. der induktiven Spannungsteilerschaltung (Fig. 189) aufgenommen werden kann. Unterhalb dieses Diagrammes ist die Kennlinie des Rohres [$I_a = f(E_g)$] für die betreffende Anodenspannung wiedergegeben, um den Zusammenhang zwischen den Reißgebieten und dem Verlauf der Kennlinie hervorzuheben. Prinzipiell lassen sich in allen Reißdiagrammen drei Gebiete mit verschiedenen Schwingungseigenschaften unterscheiden. Das stabile, durch senkrechtes Schraffieren gekennzeichnete Arbeitsgebiet, in dem sich bei genügender Rückkopplung auf jeden Fall Schwingungen mit einer durch die Kurve der betreffenden Rückkopplung gegebenen Amplitude erregen. Mehrere durch engeres Schraffieren gekennzeichnete halbstabile Gebiete, in denen die Schwingungen nicht von selbst entstehen können, aber wohl bestehen bleiben, wenn sie vorher durch Verschieben des Arbeitspunktes in ein stabiles Gebiet zum Einsetzen gebracht worden sind. Und außerdem mehrere labile Gebiete, in Diagramm 164 mit A, B und C bezeichnet, in denen auf keinen Fall Schwingungen entstehen oder bestehen können.

Der Verlauf dieser Reißdiagramme läßt sich nun mit Hilfe der bei Diskussion der mittleren Steilheit bzw. der Schwingkennlinie gewonnenen Erkenntnisse ohne weiteres erklären. In der Mitte der Kennlinie müssen die Schwingungen bei der geringsten Rückkopplung einsetzen und etwaigen Änderungen der Rückkopplung stetig und ohne Springen oder Reißen folgen. An den Knickpunkten der Kennlinie hingegen setzen die Schwingungen wegen der Zunahme der mittleren Steilheit mit der Amplitude der Schwingungen sprunghaft ein und lassen sich, sobald sie einmal angefangen haben, in die halbstabilen Gebiete herüberziehen, so daß Ein- und Aussetzen bei verschiedenen Gitterspannungen erfolgt. Ist der Arbeitspunkt über die Knickpunkte der Kennlinie hinausgeschoben, so lassen sich die Schwingungen schließlich überhaupt nicht mehr zum Einsetzen bringen, sondern sie können nur bei genügend fester Rückkopplung noch in dieses Gebiet herübergezogen werden. Die beiden labilen Gebiete A und B, sowie die angrenzenden halbstabilen Gebiete sind also nur durch die Krümmung der Kennlinie zu erklären.

Aber auch das dritte labile Gebiet C wird durch eine Unregelmäßigkeit im Verlauf der Kennlinie infolge des Einsetzens des Gitterstromes verursacht. Denn, wie aus der etwas übertriebenen Darstellung in

Fig. 164 zu erkennen ist, bewirkt der Gitterstrom eine örtliche Verflachung der Kennlinie, die immer bei einigen Volt positiver Gitterspannung liegt. Durch diese Verflachung ist sofort Anlaß zu Spring- und Reißerscheinungen gegeben, da an dieser Stelle bei kleinen Schwingungsamplituden die mittlere Steilheit im Schwingungsfalle immer größer als die örtliche Steilheit ist.

Wird dieser Zusammenhang zwischen der Form der Reißdiagramme und der Lage der Kennlinie berücksichtigt, so kann auch der Einfluß der Anodenspannung auf die verschiedenen labilen Bereiche bestimmt werden. Durch eine Erhöhung der Anodenspannung z. B. werden bei ungeändertem Sättigungsstrom die beiden Bereiche A und B unter angenäherter Beibehaltung ihrer Form lediglich in der Richtung negativer Gitterspannung verschoben. Und zwar liegt der Bogen des A-Bereiches immer bei der Gitterspannung, bei welcher der Ruhestrom ungefähr ein Zehntel des Sättigungswertes erreicht hat. Die Lage des C-Bereiches hingegen bleibt durch die Anodenspannung im wesentlichen unverändert, da diese stets an das Einsetzen des Gitterstromes gebunden ist. Durch Erhöhen der Anodenspannung läßt sich also der Isthmus zwischen A- und C-Bereich verbreitern.

Außer den oben erwähnten drei labilen Bereichen treten bei manchen Senderöhren noch weitere Springbereiche auf. Bei höheren Anodenspannungen, vor allem ein zwischen dem A- und C-Bereich liegender sogenannter D-Bereich. Näheres hierüber siehe in der Originalarbeit, wo außerdem umfangreiches Material über Form und Lage der Reißdiagramme bei den verschiedensten Betriebszuständen und Röhrenkonstruktionen wiedergegeben ist.

b) Tastung der Sender. Bei kleineren Sendern wird die Tastung am einfachsten durch Unterbrechen der direkt zur Anode führenden Gleichstromleitung vorgenommen. Bei größeren Leistungen wird man jedoch die Tastung besser im Gitterkreis vornehmen, da dieser bedeutend geringere Leistung führt. Prinzipiell kommt es bei der Gittertastung immer darauf an, die Gittergleichspannung um einen solchen Betrag zu ändern, daß die Schwingungen mit Sicherheit ein- bzw. aussetzen. Aus dem Reißdiagramm der betreffenden Röhre ist leicht die dazu notwendige Größe der Spannungsänderung festzustellen. Diese kann hervorgerufen werden, indem z. B. eine in die Gitterleitung eingeschaltete negative Vorspannung, die durch einen genügend hohen Vorschaltwiderstand geschützt sein muß, durch die Taste kurzgeschlossen wird. Bei geschlossener Taste können sich dann die Schwingungen erregen, bei geöffneter Taste werden sie durch die negative Gittervorspannung sicher unterdrückt.

Die Spannungsquelle kann auch durch einen größeren Kondensator, der parallel zur Taste gelegt wird, ersetzt werden. Beim Öffnen der Taste bleiben dabei zwar im ersten Augenblick die Schwingungen bestehen, aber durch den Gittergleichstrom wird der Kondensator in kürzester Zeit soweit negativ aufgeladen, daß die Schwingungen von selbst aussetzen bzw. auf einen sehr kleinen Wert heruntergehen. Bei längeren Tastpausen kann sich jedoch der Kondensator über seinen eigenen Ableitewiderstand allmählich entladen, so daß nach einer gewissen Zeitdauer, die von der Größe des Kondensators und des Ableitewiderstandes abhängt, die Schwingungen immer wieder von selbst entstehen und erst, nachdem der Kondensator erneut aufgeladen ist, wieder erlöschen. Dieses Pendeln des Röhrensenders soll erst im nächsten Abschnitt behandelt werden.

c) Die Modulation der Sender. Von einer Modulationsschaltung wird im Gegensatz zur Tastschaltung eine stetige Variationsmöglichkeit der Schwingungsenergie von Null bis auf den maximalen Wert gefördert. Hierbei soll die Änderung der Amplitude über einem möglichst großen Bereich proportional zu der Änderung am Modulationsorgan sein. Da die Modulation meist für Telephoniesender benutzt wird, muß sie bis zu Frequenzen von ca. 10000 Hertz trägheitslos arbeiten, d. h. die Schwingungsamplitude muß der Einstellung des Modulationsorganes innerhalb einer Zeit folgen, die klein gegen $\frac{1}{10000}$ sec ist.

Prinzipiell läßt sich die Modulation der Sender durch eine Veränderung fast sämtlicher einzelner Schaltelemente erreichen, wie z. B. Anodengleichspannung, Gittergleichspannung, Rückkopplung, Dämpfung des Schwingungskreises, Temperatur der Glühkathode usw. Bisher haben sich jedoch nur zwei Typen von Modulationsschaltungen durchsetzen können, auf deren kurze Diskussion wir uns hier beschränken müssen[1]), und zwar die Modulation durch Änderung der Gittergleichspannung sowie durch Änderung der Anodengleichspannung. Beide Methoden beruhen auf dem gleichen Vorgang einer Änderung der Steuergleichspannung. Da jedoch die verwendeten Hilfsmittel sowie die auftretenden Erscheinungen ziemlich verschieden voneinander sind, soll eine getrennte Behandlung beider Schaltungsarten vorgenommen werden.

---

[1]) Weiteres über die anderen Modulationsmöglichkeiten siehe bei H. Rukop, ZS. f. techn. Phys. **5**, 260, 299, 387, 441 und 596. 1924, wo die Reißdiagramme für verschiedene Modulationsschaltungen angegeben sind; sowie bei J. Zenneck und H. Rukop, Lehrb. f. drahtl. Telegr. und W. S. Pforte, Jahrb. f. drahtl. Telegr. **30**, 6. 1927.

Die Modulation durch Änderung der Gitterspannung hat den Vorteil, daß die vom Modulationsorgan zu steuernden Leistungen verhältnismäßig klein sind — bedeutend kleiner als bei der Anodenspannungsmodulation. Bei den ersten Versuchen der Gittermodulation brachte man die Änderung der Gittergleichspannung[1]) durch einen Transformator hervor, der in die Gitterleitung eingeschaltet war und primärseitig durch ein Mikrophon besprochen wurde. Es stellte sich jedoch heraus, daß in dieser Schaltung bei fester Rückkopplung, wie sie zur Erzielung genügend großer Schwingungsamplituden notwendig ist, die Schwingungen abreißen, wenn durch große Aussteuerung der

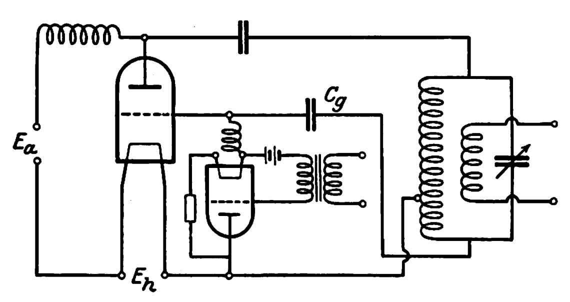


Fig. 165. Gitter-Gleichstrom Modulation nach SCHÄFFER.

Arbeitspunkt auf der Kennlinie bis in das labile Gebiet A des Reißdiagramms verschoben wird[2]).

Diese Reißerscheinungen lassen sich fast völlig beseitigen, wenn die Gittergleichspannung dem Gitter nicht zwangsläufig aufgedrückt, sondern von der am Gitter bestehenden Wechselspannung selbst erzeugt wird. Wie Fig. 165 zeigt, läßt sich dies erreichen, indem das Gitter durch einen Blockkondensator C_g (dieser ist so groß, daß er für die Stärke der Rückkopplung keine wesentliche Rolle spielt) für den Gleichstrom abgesperrt wird. Parallel zu C_g liegt ein kleineres Rohr, das sogenannte Modulationsrohr, welches so geschaltet ist (Kathode des Modulationsrohres am Gitter der Senderöhre), daß es je nach seiner Gittervorspannung einen größeren oder kleineren Widerstand darstellt und entsprechend mehr oder weniger als Ableitung für den Gittergleichstrom der Senderöhre dient. Zur Absperrung der Hochfrequenz

[1]) Es sollen hier und in den folgenden Abschnitten auch die niederfrequenten Änderungen des Gitterpotentiales bei der Modulation durch Sprache oder dergleichen kurz als Gleichspannungsänderungen bezeichnet werden. Gegenüber den hohen Betriebsfrequenzen der Sender erfolgen diese Änderungen ja auch praktisch sehr langsam.

[2]) E. MAUZ und J. ZENNECK, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 19, 262. 1922.



ist mit dem Modulationsrohr noch eine Drosselspule in Reihe geschaltet. Das Modulationsrohr wirkt in dieser Schaltung als ein veränderlicher Ableitewiderstand, so daß es vorerst zur Erklärung der Vorgänge in dieser Schaltung durch einen veränderlichen rein Ohmschen Widerstand ersetzt werden soll.

Im Teil I ist gezeigt worden, daß die Elektronen infolge ihrer kinetischen Eigenenergie zum Teil imstande sind, auch noch gegen eine gering negativ geladene Elektrode anzulaufen. Der Gitterstrom einer Röhre verläuft daher, wie die Gitterstromkennlinie Fig. 166 zeigt, noch

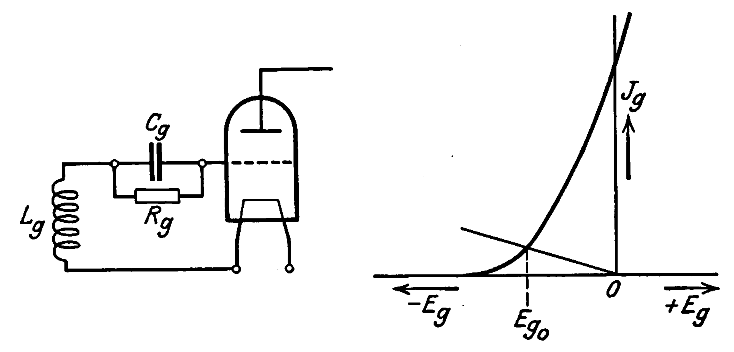


Fig. 166. Glühkathodenröhre mit blockiertem Gitter.

bis in das Gebiet negativer Gittervorspannung. Erst bei $\sim E_g = -2$ Volt wird er unmeßbar klein. Wird die Gitterzuleitung durch einen Kondensator gegen den Gleichstrom blockiert, so muß sich dieser durch die auffliegenden Elektronen soweit negativ aufladen, bis keine weiteren Elektronen mehr gegen dieses negative Potential anlaufen können; oder, falls der Kondensator einen Ableitewiderstand R_g besitzt, bis die Zahl der Elektronen, die ans Gitter gelangt, genau gleich der Zahl ist, die durch den Ableitewiderstand wieder abfließt. Das sich einstellende Gitterpotential E_{go} kann dabei auf graphischem Wege durch den Schnittpunkt zwischen Gitterstromkennlinie und Widerstandsgerade, deren Neigung gegen die Abszisse proportional zu $\frac{1}{R_g}$ ist, gefunden werden (Fig. 166).

Wird an das Gitter z. B. durch Induktion in die Gitterspule L_g außerdem eine Wechselspannung gelegt, so muß sich das Gitterpotential E_{go} noch weiter ins Negative verschieben, bis wiederum die Bedingung erfüllt ist, daß die während einer gewissen Zeit, z. B. während einer Periode der Wechselspannung zum Gitter gelangende Elektronenzahl gleich der Zahl der über R_g abfließenden Elektronen ist. Bei großem R_g verschiebt sich das Gitterpotential soweit, daß die positive Ampli-

tude der Gitterwechselspannung gerade noch in das Gebiet des einsetzenden Gitterstromes hereinreicht (Fig. 167); bei kleinerem R_g ist die Verschiebung geringer. Durch Verändern des Gitterableitewiderstandes läßt sich also der Arbeitspunkt des Rohres und damit auch der Verstärkungsgrad und die von der Röhre abgebbare Wechselstromleistung in gewissen von der Amplitude der Wechselspannung abhängigen Grenzen verändern.

Im Prinzip gleich, aber bedeutend komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Gitterblockierung eines selbsterregten Senders. Ist

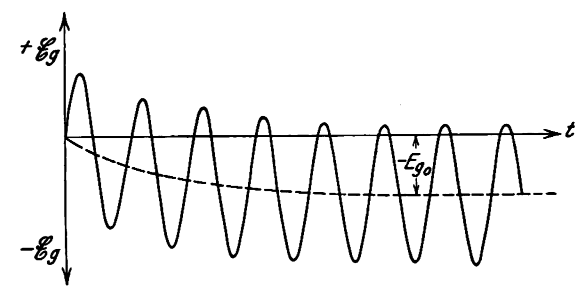


Fig. 167. Verschiebung des Gitterpotentials bei blockiertem Gitter.

die Rückkopplung sehr fest, so daß beim Gitterwiderstand Null der Strom voll ausgesteuert wird und die Gitterwechselspannung noch weit über den Knickpunkt der Kennlinie hinausreicht, so wird der Wechselstrom im Schwingungskreis bei einer Steigerung von R_g anfänglich kaum abnehmen, da trotz der Verschiebung des Arbeitspunktes durch die negative Gittervorspannung der Strom immer noch voll ausgesteuert bleibt. Erst wenn die Gittergleichspannung soweit negativ wird, daß die Gitterwechselspannung zur Stromaussteuerung nicht mehr ausreicht, beginnt der Wechselstrom abzunehmen. Damit ist aber zwangsläufig eine Verringerung der Gitterwechselspannung und auch rückläufig der negativen Gittergleichspannung verbunden. Bei loserer Rückkopplung, bei der z. B. für $R_g = 0$ der Strom gerade voll ausgesteuert wird, muß bereits beim Einschalten eines geringen Widerstandes R_g eine Abnahme der Schwingungsamplitude eintreten.

Die negative Gittervorspannung wird bei dieser Schaltung also nur durch die Schwingung selbst aufgebracht. Durch den automatischen Zusammenhang zwischen Schwingungsamplitude und Gittervorspannung lassen sich dabei bei geeigneter Einstellung der Rückkopplung die Reiß- und Springerscheinungen unterdrücken. Denn wenn auch wirklich der Arbeitspunkt einmal in ein labiles Gebiet verschoben wird, in dem die Schwingungen abzureißen beginnen, so ist mit diesem

Abreißen, das ja nicht momentan, sondern in einer gewissen durch die Abklingvorgänge gegebenen Zeitdauer erfolgt, auch sofort eine Abnahme des negativen Gitterpotentials und damit ein Zurückwandern des Arbeitspunktes in den stabilen Schwingungsbereich verbunden. Durch Verändern des Ableitewiderstandes R_g ist somit (wenigstens solange die Rückkopplung bzw. R_g nicht extrem groß wird) eine völlig stabile Regulierung der Schwingungsamplitude möglich, ohne daß dabei dem Gitterkreis der Senderröhre von außen irgendwelche Spannungen zugeführt werden.

Nur bei ungünstiger Dimensionierung von R_g und C_g kann auch in dieser Schaltung ein labiler Zustand, das sogenannte Pendeln des Senders eintreten. Ist nämlich die Zeitkonstante von Gitterkondensator und Gitterableitewiderstand ($\tau = C_g \cdot R_g$) so groß, daß die Entladung des Kondensators langsamer als die Abnahme der Schwingungsamplitude (Abklingdauer) erfolgt, so müssen die Schwingungen doch völlig auf Null abreißen, wenn der Arbeitspunkt durch zu große Schwingungsamplitude in ein labiles Reißgebiet, z. B. den A-Bereich der Reißdiagramme verschoben wird. Denn dann erfolgt das Abklingen der Schwingungen schneller als die Rückverschiebung des Arbeitspunktes in den stabilen Schwingungsbereich. Es muß eine schwingungsfreie Pause entstehen, die solange andauert, bis die negative Gittervorspannung auf einen Wert gesunken ist, bei dem sich die Schwingungen von neuem erregen können.

Die Frequenz des Pendelns steht also in keinem direkten Zusammenhang mit der Frequenz des Senders, sondern ist durch die Zeitkonstante $\tau = C_g \cdot R_g$ gegeben. Sie kann von langsamen Periodenzahlen (wenige Pendelungen in der Minute) bis zu unhörbaren Periodenzahlen variieren. Um bei den Untersuchungen feststellen zu können, ob Pendelungen vorhanden sind, muß daher der Sender mit Detektor und Telephon (evtl. sogar mit Überlagerer) ständig beobachtet werden. Durch Ändern von R_g bzw. C_g kann die Pendelfrequenz in weiten Grenzen verändert, sowie leicht völlig unterdrückt werden[1]).

Bei der Gitter-Modulationsschaltung ist an Stelle des Ohmschen Widerstandes das Modulationsrohr eingeschaltet, durch dessen Gitter- und Anodenspannung die Größe von R_g und damit auch die Größe der Schwingungsamplitude bestimmt wird. Da jedoch die Anodenspannung des Modulationsrohres gleich der negativen Gittervorspannung des Senderohres ist, und daher auch mit von der Schwingungsamplitude

[1]) Näheres über diese Pendelerscheinungen siehe bei K. Heegner, ZS. f. Phys. **18**, 392. 1923 und **19**, 246. 1923, sowie E. Friedländer, Arch. f. Elektrot. **17**, 1 und 103, 1926.



abhängt, besteht eine ziemlich komplizierte Verkettung zwischen der Gitterspannung des Modulationsrohres und der Schwingungsamplitude des Senderohres[1]). Bei geeigneter Einstellung der Rückkopplung läßt sich trotz dieser komplizierten Zusammenhänge eine über einen größeren Bereich geradlinige Modulationskurve erreichen, die eine weitgehende Aussteuerung des Senders zuläßt.

Parallel zu dem Modulationsrohr wird bei den Ausführungen dieser Schaltung immer noch ein fester hochohmiger Ableitewiderstand eingeschaltet, der das Pendeln der Schwingungen bei einer Unterbrechung im Modulationsrohrkreis verhindern soll. Der Vorteil dieser Schaltung ist es, daß das Modulationsrohr verhältnismäßig klein sein kann, und nur eine der Größe des Gitterstromes des Senderohres entsprechende Emission zu besitzen braucht.

Diese Schaltung eignet sich auch zur Tastung größerer Sender, wobei nur die Gitterspannung des Modulationsrohres durch ein Tastrelais zwischen den beiden zur vollen Aussteuerung erforderlichen Grenzwerten verändert werden muß.

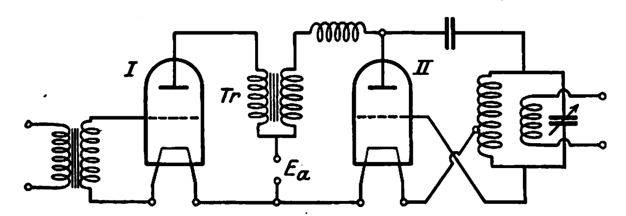


Fig. 168. Anodenspannungs-Modulation (Heising-Latour-Schaltung).

Die soeben geschilderte Modulation durch Verändern der Gittergleichspannung wird vor allem in Europa bei den Telephoniesendern angewendet. In Amerika hat sich dagegen die Anodenspannungsmodulation mit Hilfe der HEISING-LATOUR-Schaltung eingebürgert[2]). Fig. 168 zeigt eine Ausführungsform dieser Schaltung. Parallel zu der selbsterregten Senderöhre II liegt über einen Niederfrequenztransformator mit dieser verbunden und durch eine Drosselspule gegen Hochfrequenz geschützt, das gleich große Modulationsrohr I, dessen Gitter durch einen Transformator die zu übertragenden niederfrequenten Signale (Sprache oder dergleichen) zugeführt bekommt. Durch das Modulationsrohr werden diese Spannungen verstärkt und rufen über den Niederfrequenztransformator Schwankungen der Senderohr-Anodenspan-

[1]) Näheres darüber siehe bei H. RUKOP, ZS. f. techn. Phys. 5, 260, 299, 387, 441 und 596. 1924; sowie bei E. LUBSZYNSKI, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 27, 33. 1926.

[2]) E. A. HEISING, Proc. Journ. Rad. Inst. 9, 305. 1921 und L. KÜHN, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 18, 406. 1921.

nung um die mittlere Gleichspannung und damit entsprechende Änderungen der Schwingungsenergie hervor. Die maximale Anodengleichspannung (siehe Anm. 1 S. 459) kann den doppelten Betrag der Ruhegleichspannung erreichen. Die Rückkopplung muß bei dieser Schaltung so eingestellt sein, daß für die maximal auftretende Anodengleichspannung volle Strom- und Spannungsaussteuerung vorhanden ist.

Ähnlich wirkt die Schaltung Fig. 169, bei welcher der Niederfrequenztransformator durch eine Drosselspule mit sehr hoher Induktivität ersetzt ist. Diese Drosselspule stellt für Stromänderungen einen außer-

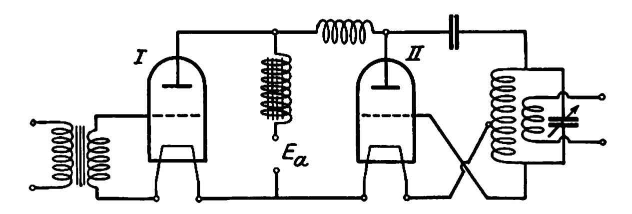


Fig. 169. Anodenspannungs-Modulation (Heising-Latour-Schaltung).

ordentlich hohen Widerstand dar, so daß sich bei Änderungen des Widerstandes des Modulationsrohres die Anodenspannung der beiden Rohre so ändern muß, daß der Gesamt-Anodenstrom konstant bleibt. Es erfolgt also auch hier bei Beeinflussung des Gitters der Modulationsröhre eine Änderung der Anodengleichspannung. In welchem Maße diese Änderung auf die Schwingungsamplitude rückwirkt, ist aus Reißdiagrammen zu ersehen, die Rukop in der zitierten Reißdiagrammarbeit angegeben hat. Ein Nachteil beider Schaltungen ist es, daß die Modulationsrohre die gleiche Größe wie die Senderohre besitzen müssen, und daß die Modulationsspannung, z. B. die Spannung der zu übertragenden Sprache, soweit verstärkt werden muß, daß durch sie das große Modulationsrohr voll ausgesteuert werden kann.

Viertes Kapitel.

Die Elektronenröhren als Gleichrichter.

Da die Elektronen aus kalten Metallen erst bei außerordentlich hohen äußeren Feldstärken austreten können (siehe Teil I, Kap. 11), lassen sich Hochvakuumröhren und in gewissem Umfange auch gasgefüllte Röhren, mit einer kalten und einer heißen Elektrode zur Gleichrichtung von Wechselströmen großer wie auch kleiner Spannungen und beliebiger Frequenzen verwenden. Wegen der Verschiedenartigkeit

der Vorgänge und der Schaltungen sollen die Betriebsgleichrichter für Ströme höherer Spannungen und die Signalgleichrichter für kleine Ströme geringer Spannungen getrennt voneinander behandelt werden.

§ 1. Gleichrichter für Betriebsströme.

Die Aufgabe, die bei der Gleichrichtung von Betriebsströmen bzw. Spannungen vorliegt, lautet: Umformung einer Wechselspannung in Gleichspannung möglichst geringer Welligkeit[1]) unter möglichst geringen Verlusten. Die Gleichmäßigkeit der erzeugten Gleichspannung hängt hauptsächlich von der verwendeten Schaltung (Anbringung von Kondensatoren, Siebketten usw.) ab, während die Eigenverluste durch den inneren Spannungsabfall der Rohre gegeben sind. Da alle auftretenden Verluste als Wärmeleistung an die Anode abgegeben werden, kann ein Gleichrichterrohr bestimmter Anodenoberfläche um so mehr Leistung umsetzen, je geringer die Verluste gehalten werden.

a) Hochvakuumgleichrichter mit Glühkathode. Der innere Spannungsabfall der Hochvakuum-Glühkathodengleichrichter wird allein durch die Raumladung verursacht. Alle Gleichrichterrohre müssen daher so gebaut werden, daß bei möglichst großer Kathodenoberfläche der Abstand Anode-Kathode so gering ist, wie es die mechanischen Verhältnisse nur irgend zulassen. Meist werden daher mehrere Heizdrähte parallel geschaltet und die Anoden als flach gedrückte Zylinder ausgebildet, welche die Heizdrähte möglichst dicht umschließen. Die zur Überwindung der Raumladung benötigte Spannung ist vor allem bei größeren Strömen beträchtlich, wie für zylindrische Anordnungen leicht mit Hilfe der Raumladungsformel errechnet werden kann. Bei gegebener Elektrodenanordnung ist der Spannungsabfall nur von der Höhe des Emissionsstromes abhängig, so daß der Wirkungsgrad eines Gleichrichters um so besser wird, je höher die gleichzurichtende Spannung ist. Die maximale Gleichspannung für die z. Z. solche Glühkathodengleichrichter gebaut werden, beträgt ca. 200000 Volt.

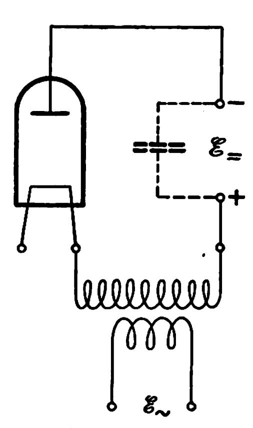


Fig. 170. Gleichrichterschaltung mit einem Ventil.

Bei der einfachsten Gleichrichterschaltung (Fig. 170) wird das Glühventil in Reihe mit der Wechselspannungsquelle und dem Verbraucher

[1]) Als Welligkeit einer gleichgerichteten Spannung wird das Verhältnis der restlichen überlagerten Wechselspannung zur Gleichspannung bezeichnet.

geschaltet. In dieser Schaltung kann nur eine pulsierende Gleichspannung $E_=$ erreicht werden, die jedoch durch Parallelschalten eines großen Kondensators zum Verbraucher bedeutend verbessert werden kann. Eine Gleichspannung geringerer Welligkeit gibt die Schaltung mit zwei Ventilen nach Fig. 171, bei der beide Phasen der Wechselspannung aber nur mit der halben Transformatorspannung ausgenutzt werden. Die volle Transformatorspannung unter Ausnutzung beider

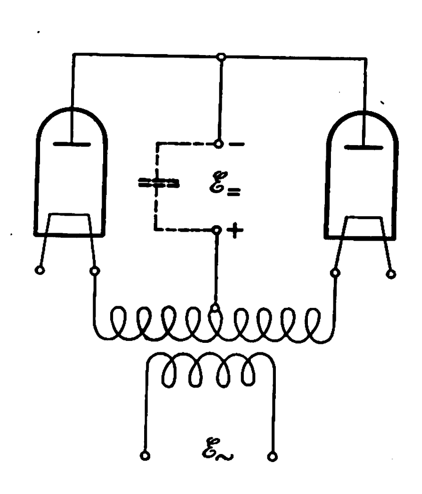


Fig. 171. Gleichrichterschaltung mit zwei Ventilen.

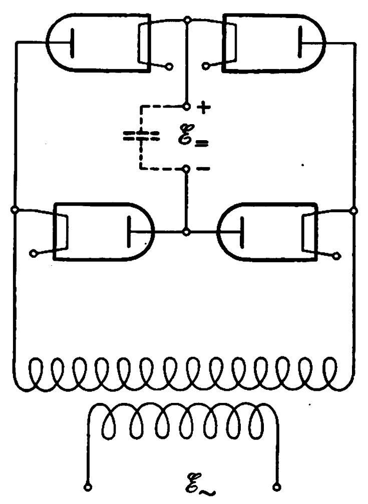


Fig. 172. Graetz'sche Schaltung mit vier Ventilen.

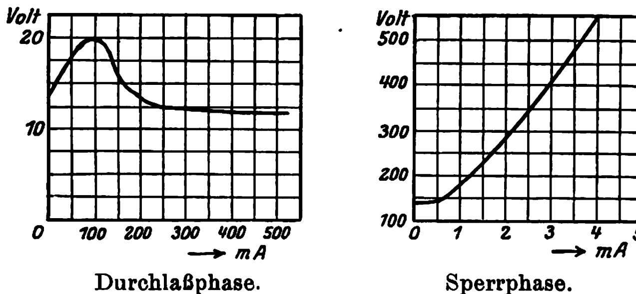
Wechselspannungsphasen ergibt die Graetzsche Schaltung mit vier Ventilen (Fig. 172)[1].

b) Gasgleichrichter mit Glühkathode. Eine bedeutende Verringerung der Raumladungswirkung läßt sich durch Einbringen positiver Ionen in die Entladungsstrecke erreichen (Teil I, Kap. 10 § 3). Gleichrichterröhren für niedrige Spannungen werden daher oft mit einer Gasfüllung (Argon oder Helium) von einigen Millimeter Hg-Druck versehen, so daß die zur Neutralisierung der Raumladung notwendigen positiven Ionen durch Stoßionisation der Gasmoleküle entstehen. Wegen des Gasgehaltes kann allerdings bei genügend hohen Spannungen auch während der Sperrphase des Ventiles eine Glimmentladung zwischen den Elektroden einsetzen, so daß dieses in beiden Richtungen Strom durchläßt. Doch ist dieser Glimm-

[1]) Näheres über diese Gleichrichter sowie Gleichrichterschaltungen siehe bei Günther-Schulze, Elektrische Gleichrichter und Ventile; M. Brenzinger, F. Dessauer und E. Lorenz, ZS. f. techn. Phys. 7, 84. 1926. H. Schenkel, ETZ. 40, 333. 1919; H. Greinacher, Bull. Schweiz. El. V. 11, 59, 1920.

entladungsstrom meist wesentlich kleiner als der Glühelektronenstrom der Durchlaßphase und läßt sich durch Verwendung eines Anodenmaterials mit hohem Kathodenfall (Graphit, W, Ta, Fe) und vor allem durch geeignete Formgebung der Elektroden (Geringe Anodenoberfläche, lange Entladungsstrecken) hinreichend unterdrücken. Eine große Rolle spielt hierbei die Vermeidung der „Rückzündung“, bei der die Glimmentladung in einen Starkstrom-Lichtbogen übergeht.

Für die Gasgleichrichter ergeben sich daher völlig andere Konstruktionsformen als für die Hochvakuumgleichrichter. Da es auf die Vermeidung von Raumladungswirkungen nicht mehr ankommt, ist die Kathode meist spiralförmig ausgebildet. Die Anode wird nur bei Gleichrichtern für Spannungen, die so niedrig sind, daß eine Rückzündung sicher nicht eintreten kann, zylinderförmig und die Kathode



Durchlaßphase. Sperrphase.

Fig. 173. Innerer Spannungsabfall eines Glühkathoden-Kleingleichrichters mit Gasfüllung.

umschließend ausgebildet. Bei höheren Spannungen (bis zu einigen 100 Volt) hingegen ist die Anode meist kugel- oder stabförmig ausgebildet und einige Millimeter bis einige Zentimeter von der Kathode entfernt angeordnet[1]). Bei noch höheren Spannungen werden die Anoden zur möglichsten Verlängerung der Entladungsstrecke in engen Glasrohren angebracht, die seitlich an das eigentliche Entladungsgefäß angeschmolzen sind. (Maximale Spannung ca. 3000 Volt Betriebsspannung bei 1 Amp.; Wehnelt-Gleichrichter der Akkumulatoren-G. m. b. H., Berlin.)

Im Gegensatz zu den Hochvakuumgleichrichtern besitzen die Glühkathodengleichrichter mit Gasfüllung einen konstanten von der Stromstärke unabhängigen inneren Spannungsabfall, dessen Größe durch die Ionisierungsspannung des verwendeten Gases gegeben ist und in der Größenordnung von 20 Volt liegt. In Fig. 173 ist der Spannungsabfall an einem kleineren Glühkathodengleichrichter mit Gasfüllung

[1]) Beispiele solcher Rohre siehe bei M. Bareiss, ZS. f. techn. Phys. 8, 449. 1927.

(M. Bareiss, l. c.) sowohl für die Durchlaß- wie für die Sperrphase wiedergegeben. Wegen des kleinen inneren Spannungsabfalles werden diese Art von Gleichrichter vor allem bei geringeren, gleichzurichtenden Spannungen verwendet[1]). Die dabei benutzten Schaltungen sind dieselben wie die für Hochvakuumgleichrichter (Fig. 170—172).

§ 2. Gleichrichter für Signalströme.

Bedeutend größere Schwierigkeiten bereitet die Gleichrichtung von Signalströmen, da deren Spannungen nur geringe Bruchteile von Volt bis zu max. einigen Volt betragen. Von einer Gleichrichterschaltung für Signalströme muß eine verzerrungsfreie Gleichrichtung verlangt werden, d. h. die ankommenden Wechselstromsignale müssen unabhängig von ihrer Frequenz eine Gleichspannung erzeugen, die ihrer Amplitude streng proportional ist. Dazu ist eine bestimmte Form der Gleichrichterkennlinie und ferner ein innerhalb der Signalzeiten

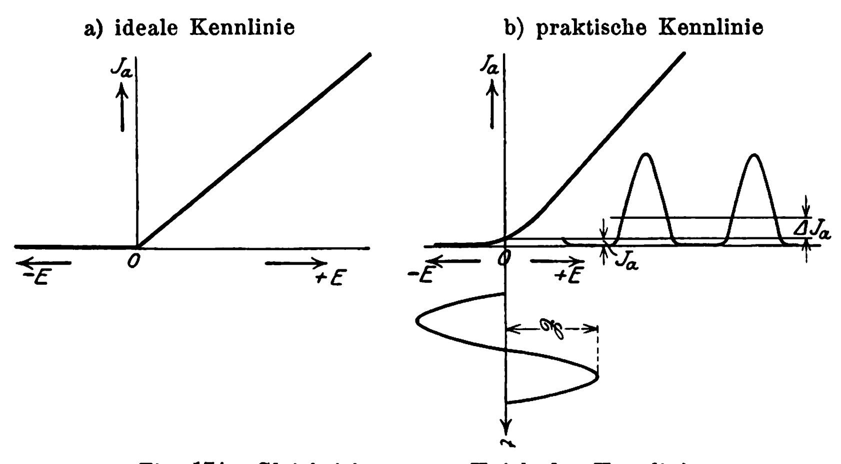


Fig. 174. Gleichrichtung am Knick der Kennlinie.

trägheitloses Folgen des Gleichrichterstromes notwendig. Die Zeitkonstante der verwendeten Übertrager- und Schwingungskreise muß daher klein gegen die kürzeste Signalfrequenz sein.

Im Prinzip wird zur Gleichrichtung der geringen Signalströme wiederum die einseitige Leitfähigkeit der Elektronenröhren benutzt. Während jedoch bei den höheren Spannungen der nähere Verlauf der Kennlinie nur untergeordnete Bedeutung hat, ist bei den geringeren Spannungen vor allem der Verlauf des Anfangsgebietes der Kennlinie

[1]) Näheres über diese Gleichrichter siehe bei Günther-Schulze, l. c.

ausschlaggebend. Die oben verlangte Proportionalität zwischen Wechselstromamplitude und erzeugter Gleichspannung ließe sich nur mit einem Gleichrichter erfüllen, dessen Kennlinie entsprechend Fig. 174a mit einem scharfen Knick vom Zustand völliger Isolierung in den Zustand rein Ohmscher Leitfähigkeit übergeht. Leider besitzen sämtliche zurzeit zur Verfügung stehende Gleichrichter eine Kennlinie, die im unteren Teil gekrümmt verläuft (Fig. 174b), so daß sich bei kleinen Amplituden obige Bedingungen praktisch nur unvollkommen erfüllen lassen.

a) Anodengleichrichtung. Bei der einfachsten Gleichrichterschaltung für Signalströme gelangt ebenso wie bei der Gleichrichtung größerer Spannungen ein Zweielektrodenrohr mit einer heißen und einer kalten Elektrode zur Verfügung (Flemmingdetektor), das wie in Fig. 170 mit Verbraucher und Wechselspannungsquelle in Reihe geschaltet wird. Außerdem wird in den Kreis vorteilhaft eine regulierbare Gleichspannung eingeschaltet, die eine Verschiebung des Arbeitspunktes an die Stelle größter Krümmung der Kennlinie gestattet. Nehmen wir zunächst an, daß der Widerstand der äußeren Schaltelemente dieses Kreises klein gegen den inneren Widerstand des Gleichrichters sei.

Eine Wechselspannung $\mathfrak{E}$ konstanter Amplitude ruft dann im Anodenkreis einen pulsierenden Gleichstrom hervor, der sich dem Ruhegleichstrom I_a überlagert und entsprechend Fig. 174b auf graphischem Wege aus dem Verlauf der Kennlinie konstruiert werden kann. Ein solcher pulsierender Gleichstrom ist identisch mit einem reinen Gleichstrom $(I_a + \Delta I_a)$ und einem überlagerten Wechselstrom. Wie sich rechnerisch leicht zeigen läßt[1]), ist dabei die durch die Wechselspannung hervorgerufene Änderung des Gleichstromes in erster Annäherung

$$\Delta I_a = \frac{\partial S}{\partial E_a} \frac{\mathfrak{E}^2}{4}, \tag{180}$$

so lange diese nur den gekrümmten Teil der Kennlinie überstreicht. ΔI_a ist also direkt proportional zur Krümmung $\frac{\partial S}{\partial E_a}$ der Kennlinie $\left(S = \frac{\partial I_a}{\partial E_a}\right.$ Steilheit der Kennlinie$\left.\right)$, jedoch proportional dem Quadrate der Wechselspannungsamplitude.

Bei Einschaltung eines äußeren Widerstandes im Anodenkreis wird die Gleichrichterwirkung wegen der Verminderung der Kennlinienkrümmung durch die Anodenrückwirkung verringert. Dabei ist zwischen reiner

[1]) Siehe z. B. H. G. Möller, Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen.



Gleichstromrückwirkung, die durch den Spannungsabfall in äußeren Ohmschen Widerständen entsteht, und zwischen Wechselstromrückwirkung, die durch Wechselstromwiderstände im Anodenkreis hervorgerufen wird, zu unterscheiden. Durch kapazitive Überbrückung aller Wechselstromwiderstände läßt sich die letztere Rückwirkung beseitigen und eine entsprechende Erhöhung des Gleichrichtereffektes erreichen[1]). Um der Spannungsquelle die maximale Energie entnehmen zu können, muß allerdings ihr Widerstand an den Widerstand des Gleichrichterrohres angepaßt werden, so daß sich Wechselstromwiderstände bei dieser einfachen Schaltung doch nicht vermeiden lassen.

Der quadratische Zusammenhang zwischen Wechselspannungsamplitude und ΔI_a ist je nach dem Verlauf der Kennlinie bis zu Amplituden von 0,5 bis 1,0 Volt vorhanden, während für größere Amplituden ΔI_a angenähert proportional zur Spannungsamplitude zunimmt. (Siehe Fig. 178.)

Im allgemeinen handelt es sich jedoch nicht um die Gleichrichtung konstanter, sondern modulierter Schwingungen, deren Amplitude Schwankungen ausführt, die entweder periodisch (sinusförmig und von konstanter Frequenz), oder auch, wie bei der Modulation der Hochfrequenz durch Sprache, der Größe wie Frequenz nach ganz unregelmäßig verlaufen. Bei der Gleichrichtung solcher modulierten Hochfrequenz entsteht[2]) im Anodenkreis außer der Gleichstromänderung ΔI_a und dem Wechselstrom der Grundfrequenz vor allem noch ein Wechselstrom der Modulationsfrequenz, dessen Amplitude proportional dem Quadarate der ankommenden Wechselspannungsamplitude und direkt proportional dem Modulationsgrad[3]) ist und von der Größe der im Anodenkreis eingeschalteten Widerstände abhängt. Außerdem entstehen noch Wechselströme der doppelten Modulationsfrequenz, sowie weitere Kombinationsfrequenzen, deren Amplituden dem Quadrate des Modulationsgrades proportional sind und somit bei kleineren Modulationsgraden gering bleiben, immerhin aber eine merkliche Verzerrung der Signale (Änderung des Klanges von Sprache und Musik) bewirken können.

---

[1]) Siehe z. B. M. v. Ardenne, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 29. 82. 1927 und 31. 51. 1927.

[2]) Siehe z. B. E. L. Chaffee und G. H. Browning, Proc. Inst. Rad. Eng. **15**, 113. 1927, von denen die Rechnung unter Benutzung eines ganz allgemeinen Ansatzes für den Kennlinienverlauf ausgeführt wurde.

[3]) Als Modulationsgrad wird das Verhältnis der durch die Modulation hervorgerufenen Schwankung zur mittleren Amplitude der Wechselspannung bezeichnet.

Das Gleichrichterrohr läßt sich dabei in seiner Wirkung auf die gleichstromseitig angeschlossenen Kreise im Prinzip durch einen Wechselstromgenerator der Modulationsfrequenz mit einem Widerstand gleich dem inneren Widerstand des Gleichrichterrohres ersetzen. Um diesem Generator die maximale Leistung entnehmen zu können, müssen die äußeren Schaltelemente, welche die Energie der Modulationsfrequenz abführen sollen (z. B. Transformatoren) für diese Frequenz an den Widerstand des Gleichrichters angepaßt sein, während aus den oben angeführten Gründen ihr Widerstand sowohl für die Signalfrequenz (Trägerfrequenz) wie für den Gleichstrom möglichst gering sein soll.

Ungünstig ist es, daß bei der einfachen Zweielektrodenanordnung die gesamte verbrauchte Energie von den ankommenden Signalströmen aufgebracht werden muß. Eine bedeutende Verbesserung in der Gleichrichtung bringt daher die Verwendung von Dreielektrodenrohren, bei denen die Signalwechselspannung an das Steuergitter gelegt wird und nurmehr die Steuerung des Rohres zu übernehmen hat, während die abzugebende Energie von der im Anodenkreis liegenden Batterie geliefert wird. Durch Wahl der negativen Gittervorspannung ist der Arbeitspunkt an den unteren oder auch den oberen Knickpunkt der Kennlinie zu verschieben ($-E_g + D \cdot E_a \approx 0$ bzw. $\approx E_s$). Der Vorgang der Gleichrichtung ist prinzipiell derselbe wie bei der Zweielektrodenanordnung. Diese Schaltung wird auch oft als Richtverstärkerschaltung bezeichnet, da sie den Wechselstrom nur in einer Richtung durchläßt und nur eine Phase der Wechselspannung im Anodenkreis verstärkt wiedergibt.

Eine bedeutende Rolle spielt beim Empfang ungedämpfter und unmodulierter drahtloser Signale der Überlagerungsempfang. Werden zwei ungedämpfte und unmodulierte Wechselspannungen mit den Frequenzen f_1 und f_2 überlagert, so läßt sich die resultierende Schwingung, wie leicht analytisch gezeigt werden kann, als eine Wechselspannung von der Frequenz $\frac{f_1 + f_2}{2}$ auffassen, deren Amplitude Schwebungen mit einer Frequenz $\frac{f_1 - f_2}{2}$ ausführt[1]). Die Höhe dieser Schwebungen wird durch die kleinere der beiden Wechselspannungen bestimmt und ist gleich deren doppelten Amplitudenwert[2]).

[1]) Dies gilt unabhängig von jedem Gleichrichtereffekt.

[2]) Diese kurzen Angaben, mit denen wir uns hier begnügen müssen, gelten streng nur für den Fall, daß beide Frequenzen gleiche Amplituden besitzen. Andernfalls weichen die Verhältnisse, besonders die Frequenz der resultierenden Schwingung, von obigen Angaben ab.



Beim Schwebungsempfang wird nun mit einem besonderen Hilfssender dem Gleichrichter — z. B. dem Gitterkreis eines Rohres, das mit Anodengleichrichtung arbeitet — eine konstante Wechselspannung mit so großer Amplitude (bei einer Charakteristik entsprechend Fig. 178 also größer als 0,6 Volt) zugeführt, daß dieser im linearen Teil seiner Gleichrichtercharakteristik [$\Delta I_a = f(\mathfrak{E}_g)$] arbeitet, und außerdem diese Hilfswechselspannung groß ist gegen die in der Frequenz etwas abweichende gleichzurichtende Signalwechselspannung. Die durch die Überlagerung dieser Hilfsspannung mit der Signalspannung entstehenden Schwebungen rufen im Gleichrichterkreis (Anodenkreis) einen Wechselstrom der doppelten Schwebungsfrequenz hervor[1]), der proportional zur Höhe der Schwebungen und damit auch zur Amplitude der gleichzurichtenden Spannung ist. Durch den Überlagerungsempfang

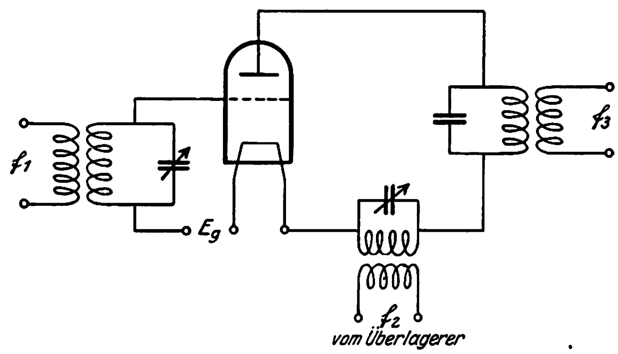


Fig. 175. Ultradyne-Schaltung.

wird also bei geeigneter Wahl der Schwebungsfrequenz eine Hörbarmachung ungedämpfter und unmodulierter Hochfrequenzsignale, ein linearer Gleichrichtereffekt und außerdem als spezifische Wirkung der Überlagerung eine Verstärkung der ankommenden Signale erreicht, da die Amplitude der entstehenden Schwebungen gleich der doppelten Signalamplitude ist. Der Gleichrichtereffekt (z. B. die Lautstärke der Schwebungen) ist dabei weitgehend unabhängig von der Frequenz sowohl der gleichzurichtenden Wechselspannung wie auch der Schwebungen. Die Größe der Überlagerungsamplitude muß so gewählt werden, daß der Arbeitspunkt an dem steilsten Teil der Gleichrichterkennlinie zu liegen kommt.

---

[1]) Daß ein Wechselstrom der doppelten Schwebungsfrequenz auftritt, ist in der mathematischen Definition der Schwebungen begründet. So ist auch bei der Überlagerung hörbarer Töne die Anzahl der Schwebungen pro Sekunde gleich der doppelten Schwebungsfrequenz.

Die Überlagerung der Hilfsschwingung kann an Stelle im Gitterkreis auch im Anodenkreis des Rohres mit oder ohne Anodengleichspannung erfolgen. Beim Fortfall der Anodengleichspannung erhält man die LACAULTsche Ultradyneschaltung (Fig. 175). Die Signalwechselspannung $\mathfrak{E}_g$ (Frequenz f_1) wird wieder direkt an das Gitter gelegt. (Außerdem erhält das Gitter zur Unterdrückung von Gitterstrom meist noch eine geringe negative Vorspannung.) Bedeutet $\mathfrak{E}_a$ die Amplitude der Anodenwechselspannung (Frequenz f_2), die ungefähr gleich der bei normalen Schaltungen für das betreffende Rohr benutzten Gleichspannung sein muß, so ist die Steuerwechselspannung $\mathfrak{E}_{st} = \mathfrak{E}_g \hat{+} D\mathfrak{E}_a$. (Die negative Gittervorspannung kann bei diesen Betrachtungen vernachlässigt werden.) Während der positiven Halbwelle der Anodenwechselspannung fließt ein pulsierender Anodengleichstrom, der aus einer Gleich- und einer Wechselstromkomponente zusammengesetzt ist, die beide proportional zu $\mathfrak{E}_{st}$ sind, sobald die Anodenwechselspannung bis in den mittleren geradlinigen Teil der Kennlinie hereinragt.

Praktisch wird die Ultradyneschaltung bei Überlagerungs- oder Zwischenfrequenzempfängern benutzt. Die Frequenz f_2 weicht dann um ein geringes von f_1 ab, so daß die Amplitude der Steuerwechselspannung Schwebungen ausführt und im Anodenkreis eine Stromkomponente der doppelten Schwebungsfrequenz auftritt, deren Höhe proportional zu $\mathfrak{E}_g$ ist. Durch einen in den Anodenkreis eingeschalteten Transformator (abgestimmtem Kreis) kann dieser Wechselstrom dem Verbraucher bzw. einer weiteren Verstärkeranordnung zugeführt werden.

b) Gittergleichrichtung. *Das Audion.* Eine bei kleinen Amplituden gegenüber der Anodengleichrichtung empfindlichere Gleichrichtung läßt sich mit Hilfe der Audionschaltung (Fig. 176) erreichen, bei welcher die Gleichrichtung durch die Krümmung der Gitterstromkennlinie hervorgerufen wird. Es sollen auch hier wieder zuerst die Vorgänge bei der Gleichrichtung konstanter Wechselspannungsamplituden diskutiert werden.

Bereits auf Seite 460 ist gezeigt worden, daß sich der Gitterkondensator des nicht schwingenden Audions durch die auffliegenden Elektronen auf ein gewisses negatives Potential E_{g0} auflädt, dessen Höhe durch die Größe des Ableitewiderstandes R_g und der Gittervorspannung E_g bestimmt wird und leicht auf graphischem Wege durch den Schnittpunkt der Widerstandsgeraden mit der Gitterstromkennlinie gefunden werden kann (Fig. 176). Wird in den Gitterkreis eine sinusförmige Wechselspannung $\mathfrak{E}_g$ geringer Amplitude induziert, so ent-

steht durch den Gleichrichtereffekt eine Änderung des Gittergleichstromes um ΔI_g, die nach der früheren Gleichung (180) gleich $\frac{\mathfrak{E}_g^2}{4} \frac{\partial^2 I_g}{\partial E_g^2}$ ist. $\left(\frac{\partial^2 I_g}{\partial E^2}\right.$ Krümmung der Gitterstromkennlinie.$\left.\right)$ Diese Gleichstromänderung ruft über den Gitterableitewiderstand R_g eine Änderung ΔE_{go} des Gitterpotentiales hervor, die um so größer wird, je größer R_g ist und je flacher geneigt die Gitterstromkennlinie verläuft (d. h. je größer der zu $\frac{\partial I_g}{\partial E_g}$ umgekehrt proportionale innere Widerstand der Gitter-Kathodenstrecke ist). Die genauere Rechnung[1]) ergibt für die

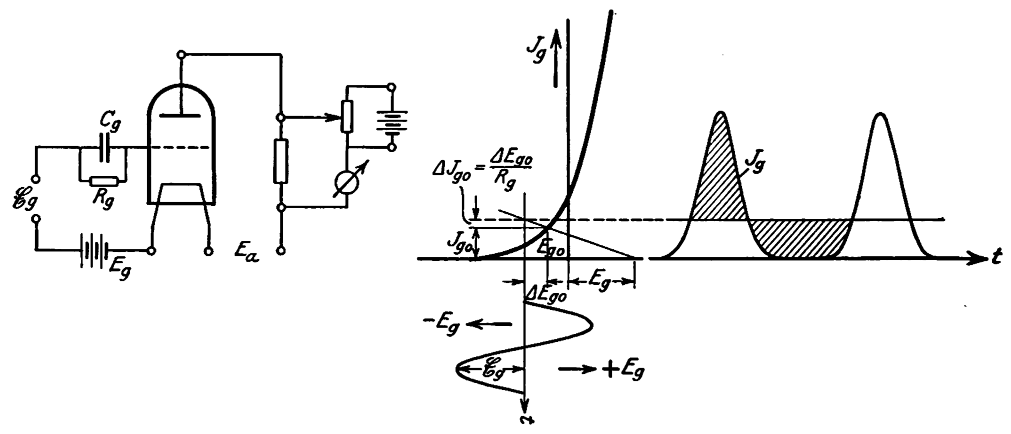


Fig. 176. Audionschaltung.

Verschiebung des Gitterpotentials als Funktion der Wechselspannungsamplitude

$$\Delta E_{go} = \frac{\mathfrak{E}_g^2}{4} \frac{\frac{\partial^2 I_g}{\partial E_g^2}}{\frac{1}{R_g} + \frac{\partial I_g}{\partial E_g}} \qquad (181)$$

Diese Gleichung gilt allerdings nur solange die Wechselspannung so klein bleibt, daß die Verschiebung des Gitterpotentiales keine wesentliche Änderung der Steilheit sowie der Krümmung der Gitterstromkennlinie zur Folge hat. Die obere Gültigkeitsgrenze liegt je nach der Größe von R_g bei 0,2 bis 0,5 Volt Wechselspannung. Durch die Verschiebung des Gitterpotentiales wird im Anodenkreis eine entsprechende Änderung des Anodenstromes hervorgerufen, die z. B. mit Hilfe einer

[1]) J. Groeneveld, Balth. v. d. Pol jr. und K. Posthumus, Jahrb. f. drahtl. Tel. 29, 139, 1927.

Kompensationsanordnung im Anodenkreis festgestellt und aus der rückwärts bei experimentellen Untersuchungen die Größe von ΔE_{go} bestimmt werden kann.

Die Gleichung (181) läßt sich unter Einführung des Ausdruckes für den Verlauf der Gitterstromkennlinie zu einem einfacheren Ausdruck umformen. In Teil I, Kap. 10 wurde gezeigt, daß infolge der Eigengeschwindigkeit und MAXWELLschen Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen alle Kennlinien in ihrem unteren Teil (dem Anlaufstromgebiet) durch eine Exponentialfunktion dargestellt werden können. Die Gitterstromkennlinie läßt sich daher in dem Teil, in dem normalerweise der Arbeitspunkt des Audions liegt, mit genügender Genauigkeit durch die Gleichung

$$I_g = I_{go}\, e^{-\frac{E_g}{E_0}} \tag{182}$$

wiedergeben, wobei $E_0 = \frac{R \cdot T}{F}$ die mittlere Voltgeschwindigkeit der Elektronen in Volt, E_g die Gitterspannung und I_{go} den Gitterstrom darstellt, der bei der Gitterspannung Null (bzw. bei einer beliebigen anderen Bezugsspannung, die noch im Gültigkeitsbereich der Gleichung (182) liegt) fließt[1]). (R allgemeine Gaskonstante, T absolute Temperatur, F Faraday-Zahl.)

Wird die Berechnung des Gleichrichtereffektes unter Zugrundelegen dieser Gleichung ausgeführt (siehe bei GROENEVELD, v. d. POL und POSTHUMUS, l. c.), so ergibt sich für kleine Wechselspannungen

$$\Delta E_{go} = \frac{\frac{\mathfrak{E}_g^2}{4}}{E_0\left(1 + \frac{E_0}{E_g - E_{go}}\right)} \tag{183}$$

wobei $E_g - E_{go}$ den Spannungsabfall am Gitterwiderstand R_g darstellt (siehe Fig. 176). Der Gleichrichtereffekt wird also um so größer, je größer dieser Spannungsabfall, d. h. aber je größer R_g gemacht werden kann. Im Grenzfall für $R_g = \infty$ ist

$$\Delta E_{go} = \frac{\mathfrak{E}_g^2}{4} \Big/ E_0.$$

[1]) In den Ausdruck für den Gitterstrom müßte eigentlich noch die Voltaspannung zwischen Glühfaden und Gitter, sowie der Spannungsabfall längs des Heizdrahtes einbezogen werden. Doch können diese konstanten Glieder, die keinen prinzipiellen Einfluß haben, mit in E_g einbezogen werden, so daß dieses immer das wahre Potential des Gitters gegen den Quellpunkt der Emission angibt. Siehe z. B. H. ROTHE, ZS. f. techn. Phys. **12**, 633. 1925 und GROENEVELD, v. d. POL und POSTHUMUS, l. c.



Gleichung (46) kann man deuten, indem man die Gitter-Kathodenstrecke als eine Gleichstromquelle mit der mittleren EMK

$$\frac{\mathfrak{E}_g^2}{4} \Big/ E_0$$

und einem bestimmten inneren Widerstand auffaßt. Die Klemmenspannung dieses Generators, die am äußeren Widerstand R_g und damit auch zwischen Gitter-Kathode liegt und dem Gleichrichtereffekt entspricht, ist aber um so größer, je höher der äußere Widerstand gemacht wird.

Die experimentellen Ergebnisse stimmen recht gut mit diesen theoretischen Folgerungen überein. In Fig. 177 sind einige Kurven wiedergegeben, die ΔE_{g0} als Funktion der Gittervorspannung E_g für verschiedene Werte von $\mathfrak{E}_g$ darstellen (nach GROENEVELD, v. d. POL und POSTHUMUS, l. c.). Bei negativen Gitterpotentialen[1]) ist wegen des geringen Gitterstromes, denn von diesem hängt ja wesentlich die Größe des Spannungsabfalles $E_g - E_{g0}$ am Gitterwiderstand ab; der Gleichrichtereffekt klein (siehe Gleich. (183) sowie Fig. 176); er muß vollkommen zu Null werden, sobald durch genügend negative Gittervorspannung der Gitterstrom ganz unterdrückt wird. Bei steigenden Gittervorspannungen zeigen alle Kurven ein Maximum, um darauf wieder abzufallen. Das Abfallen dürfte der Theorie nach nicht erfolgen; es ist jedoch leicht durch eine im Gebiete der größeren Gitterströme auftretende Abweichung der Gitterstromkennlinie von dem durch Gleichung (182) gegebenen Verlauf zu erklären. Aus dem Diagramm ist außerdem zu erkennen, daß ΔE_{g0} angenähert quadratisch mit der Wechselspannung $\mathfrak{E}_g$ zunimmt. Die Kurven sind bei einem Gitterwiderstand $R_g = 0{,}6$ Meg-Ω aufgenommen. Je größer

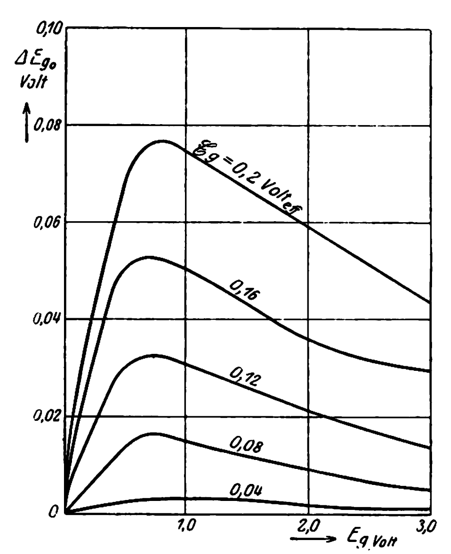


Fig. 177. Gleichrichtereffekt des Audions als Funktion der Gittervorspannung und der Gitterwechselspannung ($R_g = 0{,}6$ Meg-Ohm).

[1]) In Fig. 177 ist der Gleichrichtereffekt über der in den Gitterkreis eingeschalteten Batteriespannung, die entsprechend Anmerkung 1 S. 475 nicht mit dem wahren Gitterpotential übereinzustimmen braucht, aufgetragen.

R_g gewählt wird, desto weniger hängt ΔE_{go} von der Gittervorspannung ab und desto mehr nähert sich der Gleichrichtereffekt dem maximal möglichen Wert.

Aus Gleichung (183) ist weiter noch zu erkennen, daß die mittlere Voltgeschwindigkeit der Elektronen einen beträchtlichen Einfluß auf die Größe des Gleichrichtereffektes ausübt, da sie die Steilheit der Anlaufstromkennlinien bestimmt. Es eignen sich daher als Audionröhren am besten die Röhren mit niedriger Glühfadentemperatur. Die Werte von E_0 sind bei Oxydkathoden $\approx$ 0,09 bis 0,12 Volt, bei Thoriumkathoden 0,18 Volt und bei Wolframkathoden 0,25 Volt. Die Röhren mit Oxydkathoden zeigen also ca. den doppelten Gleichrichtereffekt wie Röhren mit Wolframkathoden.

Es wurde bereits gesagt, daß diese Überlegungen nicht mehr für größere Wechselspannungsamplituden gültig sind, da dann der Arbeitspunkt auf der Gitterstromkennlinie zu sehr verschoben wird. Für größere Amplituden wirkt die Gitterstromkennlinie immer mehr wie eine Kennlinie mit idealem, scharfem Knickpunkt. Die Verschiebung ΔE_{go} des Gitterpotentials wird dann so groß, daß nur noch die Spitzen der positiven Phase der Wechselspannung in das Gebiet des einsetzenden Gitterstromes hereinreichen und ein fast vollkommen linearer Zusammenhang zwischen Gleichrichtereffekt und Wechselspannungsamplitude besteht. ΔE_{go} nähert sich mit wachsender Wechselspannung immer mehr deren Amplitudenwert, ohne diesen jedoch jemals völlig erreichen zu können[1]).

In Fig. 178 ist der Gleichrichtereffekt als Funktion der Wechselspannung dargestellt. Die beiden Gebiete des quadratischen Gleichrichtereffektes bei kleinen Wechselspannungen und des linearen Effektes bei größeren Spannungen treten deutlich in Erscheinung. Der Übergang zwischen beiden Gebieten befindet sich bei ca. 0,5 Volt Wechselspannungsamplitude; seine Lage wird vor allem durch die Größe des Ableitewiderstandes R_g sowie durch die Größe von E_0 beeinflußt.

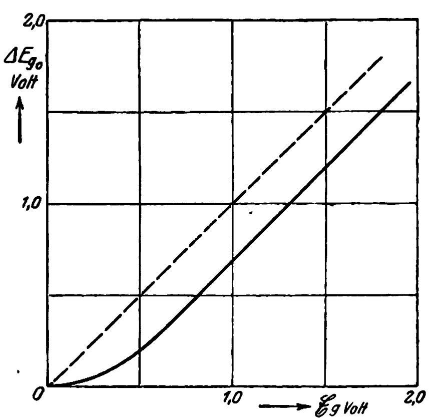


Fig. 178. Gleichrichtereffekt des Audions als Funktion der Wechselspannungsamplitude.

[1]) Nähere Berechnung siehe bei Groeneveld, v. d. Pol und Posthumus, l. c.

Für die günstigste Betriebseinstellung des Audions, das zur Gleichrichtung ungedämpfter und unmodulierter Wechselspannungen benutzt werden soll, ergeben sich auf Grund der oben gebrachten Zusammenhänge folgende Gesichtspunkte. Der Widerstand der Spannungsquelle selbst soll an den Widerstand der Gitter-Kathodenstrecke angepaßt sein, während der Widerstand der übrigen Schaltelemente des Gitterkreises für die Signalfrequenz möglichst klein, für den Gleichstrom aber möglichst hoch sein soll, damit möglichst die volle Wechselspannung am Gitter liegt und außerdem ein großer Gleichrichtereffekt erreicht wird. Diese Forderungen sind beim Einschalten eines Gitterkondensators C_g mit parallelliegendem Ableitewiderstand R_g erfüllt. Bei Hochfrequenz genügt bereits ein Kondensator von ca. 100 cm, während für R_g eine obere Grenze dadurch gegeben ist, daß etwaige starke negative Aufladungen des Gitterkondensators, die von zufälligen Störungen herrühren, in genügend kurzer Zeit über R_g abfließen müssen. Meist wird R_g in der Größenordnung von einigen Meg-Ohm gewählt. Die Anodenspannung hat bei gut evakuierten Rohren (über den Einfluß von Gasresten siehe weiter unten) keinen oder nur einen ganz geringen unmittelbaren Einfluß auf den Gleichrichtereffekt. Sie soll so hoch gewählt werden, daß der Arbeitspunkt an eine genügend steile und geradlinige Stelle der Kennlinie zu liegen kommt.

Die Bedingungen für die Gleichrichtung modulierter Wechselspannungen sind im Prinzip völlig die gleichen, wie bei unmodulierten Spannungen. Durch den Gleichrichtereffekt soll in diesem Falle am Gitter der Röhre eine möglichst hohe Spannung der Modulationsfrequenz erzeugt werden. Wie wohl erstmalig von Chaffee und Browning[1]) klar erkannt wurde, ist dazu erforderlich, dem Gitterkreis einen möglichst hohen Widerstand allein für die Modulationsfrequenz zu erteilen, während für den Gleichstrom wie auch für die Betriebsfrequenz ein möglichst geringer Widerstand vorhanden sein soll.

Bei der Benutzung Ohmscher Gitterwiderstände zur Gleichrichtung modulierter Wechselspannungen ist noch eine wichtige Bedingung zu erfüllen. Und zwar muß zur Vermeidung der Verzerrung der Modulation gefordert werden, daß die Zeitkonstante des Gitterkondensators mit den parallelliegenden Ableitewiderständen $\tau = C_g \cdot R_g$ klein gegen die höchste vorkommende Modulationsfrequenz ist. Die Ableitung der Kondensatorladung erfolgt dabei jedoch nicht nur durch den Ohmschen Ableitewiderstand R_g, sondern auch noch durch die dazu parallel

[1]) E. L. Chaffee und G. H. Browning, Proc. Inst. Rad. Eng. 15, 113. 1927.

liegende Ableitung über die Gitter-Kathodenstrecke, die trotz ihrer einseitigen Leitfähigkeit für Wechselspannungen wie ein Ohmscher Widerstand mit einer der Steilheit der Gitterstromkennlinie proportionalen Größe wirkt. Liegt also der Arbeitspunkt an einer Stelle merklichen Gitterstromes, so liegt τ auch bei großen Werten von R_g noch innerhalb der zulässigen Grenze. Erst wenn die Gitterspannung soweit ins Negative verschoben ist, daß nur noch während der positiven Phase der Wechselspannung ein Gitterstrom fließt, wird die Ableitung durch die Gitter-Kathodenstrecke vernachlässigbar klein[1]).

Auch bei der Audiongleichrichtung bringt der Überlagerungsempfang die schon früher erwähnten Vorteile. Jedoch scheint bei der Audionschaltung der Gleichrichtereffekt stärker als bei der Anodengleichrichtung von der Überlagerungsamplitude abhängig zu sein und in gewissem, sowohl der Größe wie Ursache nach noch nicht genügend geklärtem Umfange auch von der Frequenz der Schwebungen. Es wird daher beim Überlagerungsempfang ebenso wie bei der Gleichrichtung größerer Wechselspannungen immer mehr die Anodengleichrichtung bevorzugt, da diese verzerrungsfreier zu arbeiten scheint.

Trotzdem die Anodenspannung theoretisch auf die Größe des Gleichrichtereffektes ΔE_{g0} keinen bzw. nur einen ganz geringen Einfluß haben soll, läßt sich praktisch ein solcher in vielen Fällen beobachten[2]). So werden z. B. die Audionröhren in Empfangsapparaten allgemein mit niedrigeren Spannungen benutzt, als bei Verwendung zur reinen Verstärkung. Die Ursache dieser Spannungsabhängigkeit kann am Gasgehalt der Rohre liegen. Durch diesen entstehen infolge Stoßionisation positive Ionen, die zum negativen Gitter fliegen und einen umgekehrten, dem normalen Elektronenstrom entgegenfließenden Gitterstrom verursachen. Durch die Überlagerung beider kann bei richtiger Dosierung des Ionenstromes (Wahl der Anodenspannung) eine Gitterstromkennlinie mit schärferer Krümmung in ihrem unteren Teil entstehen. Es scheinen überhaupt Gleichrichterrohre mit Gasresten auch bei Anodengleichrichtung besonders hohe Gleichrichtereffekte zu ergeben, da diese immer scharfe Krümmungen und auch

[1]) Die Definition des Wechselstromwiderstandes der Gitter-Kathodenstrecke ist dann ähnlich wie die Definition der mittleren Steilheit von Kennlinien im Schwingungsfalle, siehe Seite 431. Auf die Wirkung der Ableitung durch die Gitter-Kathodenstrecke wurde ich freundlicherweise durch Herrn Prof. Barkhausen aufmerksam gemacht; siehe auch W. van B. Roberts, Proc. Inst. Rod. Eng. **15**. 593. 1927.

[2]) Denn der Einfluß, den die Anodenspannung auf die Größe der durch ΔE_{g0} hervorgerufenen Anodenstromänderung ausüben kann, ist keine Beeinflussung des Gleichrichtereffektes in unserem Sinne.



Unstetigkeiten in den Kennlinien aufweisen. Meist ist allerdings die Einstellung des günstigsten Arbeitspunktes für praktische Zwecke zu scharf und die Lage dieser Arbeitspunkte wechselnd, so daß sich bis jetzt spezielle gas- oder dampfgefüllte Gleichrichterrohre zur Gleichrichtung von Signalströmen nur in geringem Umfange (am meisten in Amerika) eingebürgert haben[1]).

Das Schwingaudion. Beim Überlagerungsempfang drahtloser Signale hoher Frequenz wird meist das Schwingaudion benutzt (Fig. 179), bei dem Gleichrichtung und Erzeugung der Überlagerungsfrequenz in einem Rohr ausgeführt wird, so daß der getrennte Überlagerer fortfällt. Auf der Gitterseite des Rohres liegt ein Schwingungskreis (L || C, Frequenz f_2), in dessen Eigenfrequenz das Rohr mit Hilfe einer auf der Anodenseite liegenden Rückkopplungsspule zum Schwingen gebracht wird.

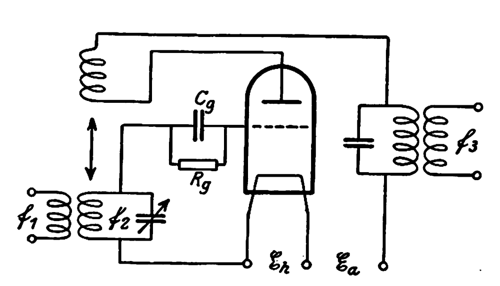


Fig. 179 Schwingaudionschaltung.

Außerdem wirkt auf den Gitterkreis die Wechselspannung des ankommenden Signales (Frequenz f_1). Durch die Überlagerung beider Frequenzen entsteht am Gitter eine Wechselspannung, deren Amplitude Schwebungen mit der Frequenz $\frac{f_1 - f_2}{2}$ ausführt, und durch die Gleichrichterwirkung von R_g und C_g im Anodenkreis ein Wechselstrom von der Frequenz $f_3 = f_1 - f_2$, der von einem für die Hochfrequenz kapazitiv überbrückten Transformator abgeleitet wird. Die Anwendung des Schwingaudions ist allerdings auf verhältnismäßig hohe Frequenzen f_1 bzw. f_2 und niedrige Schwebungsfrequenzen f_3 beschränkt (im hörbaren Bereich), da sonst der Gitterkreis zu sehr gegen f_1 verstimmt werden muß und am Gitter keine genügend hohe Spannung dieser Frequenz mehr entstehen kann.

Eine angenäherte Diskussion des Schwingaudions kann am einfachsten von dem Gesichtspunkt aus erfolgen, daß bei einer Selbsterregerschaltung jede von außen auf den Gitterkreis zusätzlich induzierte Spannung $\mathfrak{E}_{g1}$ wie eine Veränderung des Rückkopplungsfaktors $\mathfrak{K} = - \mathfrak{E}_g/\mathfrak{E}_a$ wirkt. Ist z. B. diese zusätzliche Spannung $\mathfrak{E}_{g1}$ mit der durch die Rückkopplung

---

[1]) Weiteres über den Einfluß der Gasreste siehe bei CHAFFEE und BROWNING, l. c.; H. A. BROWN u. Ch. T. KNIPP, Journ. Amer. Inst. Elektr. Eng. 43, 26. 1924.

entstehenden Gitterwechselspannung $\mathfrak{E}_{g2}$ frequenz- und phasengleich, so ist die resultierende Wechselspannung am Gitter $\mathfrak{E}_g = \mathfrak{E}_{g1} + \mathfrak{E}_{g2}$, so daß der Rückkopplungsfaktor $\mathfrak{K}$ durch diese zusätzliche Spannung scheinbar vergrößert wird. Hat die zusätzliche Spannung eine andere Frequenz als die Selbsterregung, so bewirken die am Gitter entstehenden Schwebungen der Wechselspannung eine im gleichen Takt erfolgende Vergrößerung bzw. Verkleinerung von $\mathfrak{K}$[1]).

Aus diesen Darstellungen ist zu erkennen, daß die Einstellung des Schwingaudions (Wahl der Rückkopplung, der Gittervorspannung sowie von R_g und C_g) dann am empfindlichsten sein wird, wenn mit einer Veränderung des Rückkopplungsfaktors eine möglichst große Änderung des Anodengleichstromes verbunden ist. Aus den früheren Betrachtungen über die Selbsterregung (Kap. 3, § 2) geht hervor, daß mit einer Veränderung der Rückkopplung nur dann eine wesentliche Änderung der Schwingungsamplitude (Anodenwechselstrom und Anodenwechselspannung) verbunden ist, solange der Strom noch nicht bis zur Sättigung ausgesteuert wird. Außerdem soll noch ein möglichst großer Gleichrichtereffekt vorhanden sein. Beide Bedingungen lassen sich nur erfüllen, wenn die Rückkopplung verhältnismäßig lose und die Gittervorspannung ungefähr Null gemacht wird. Durch Wahl der Anodenspannung soll der Arbeitspunkt in die Mitte der Kennlinie zu liegen kommen[2]). Der Gitterwiderstand muß zur Vermeidung des Pendelns (Kap. 3, § 4) kleiner als beim einfachen Audion gemacht werden.

Von besonderem Interesse ist beim Schwingaudion ein nach MÖLLER[3]) als Mitnahmebereich bezeichnetes Gebiet, in dem trotz Verstimmung des Gitterschwingungskreises die Selbsterregung mit der Frequenz des ankommenden Signales erfolgt. Quantitativ ist das Zustandekommen des Mitnahmebereiches auch wieder zu erklären, indem das ankommende Signal durch eine Verstärkung der Rückkopplung ersetzt wird. Besitzt das Signal die gleiche Frequenz wie die Selbsterregung, so ist diese Vorstellung, wie wir oben sahen, ohne weiteres möglich. Ist jedoch die Signalfrequenz etwas höher als die Resonanzfrequenz des Gitterkreises, so wird dieser durch die Signalspannung immer etwas eher angestoßen als durch die Rückkopplungsspannung.

---

[1]) Völlig exakt kann natürlich diese Vorstellung nicht sein. So kann sie auf keinen Fall bei Untersuchung der Einschwingvorgänge im Augenblick des Einschaltens des Signals, sondern nur bei Betrachtung stationärer Vorgänge Verwendung finden.

[2]) Diese Bedingungen sind durch eine bisher unveröffentlichte Untersuchung von R. KÖBERICH weitgehend bestätigt worden.

[3]) H. G. MÖLLER, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 17, 256. 1917.

Eine Abweichung zwischen beiden Frequenzen wirkt also genau so, wie eine Phasenverschiebung zwischen den beiden Anteilen, aus denen sich die Gitterspannung zusammensetzt. Ist jedoch die Signalfrequenz f_1 nur um ein geringes höher als die Eigenfrequenz f_2 des Gitterkreises, so ist auch die Voreilung des Gitterspannungsanteiles $\mathfrak{E}_{g1}$ (Frequenz f_1) so gering gegen den anderen Anteil $\mathfrak{E}_{g2}$ (Frequenz f_2), daß die geometrische Summe $\mathfrak{E}_g = \mathfrak{E}_{g1} \hat{+} \mathfrak{E}_{g2}$ immer noch größer als $\mathfrak{E}_{g2}$ wird. Da auch der Verstärkungsgrad V der Schaltung bei einer geringen Abweichung von der Resonanzfrequenz noch nicht wesentlich abnimmt, wird die Schaltung von dem ankommenden Signal mitgenommen. Es stellt sich für dessen Frequenz ein neuer Gleichgewichtszustand ein, bei dem die Rückkopplungsgleichung $\mathfrak{K} = \frac{1}{V}$ erfüllt ist und die Schwingung stärker als bei Selbsterregung ohne das ankommende Signal sein kann. Je größer die Differenz zwischen beiden Frequenzen gemacht wird, desto größer wird die Phasenverschiebung zwischen beiden Anteilen der Gitterwechselspannung, und desto mehr macht sich die Abnahme des Verstärkungsgrades bemerkbar. Der Mitnahmebereich erstreckt sich angenähert bis zu der Frequenzdifferenz bei der $\mathfrak{E}_{g1} \hat{+} \mathfrak{E}_{g2} \approx \mathfrak{E}_{g2}$ wird, bei der also die ankommende Signalwechselspannung keine Änderung des Rückkopplungsfaktors mehr verursacht. Wie sich bereits aus diesen kurzen Angaben erkennen läßt, muß der Mitnahmebereich mit der Stärke des ankommenden Signales zunehmen und um so größer sein, je loser die Rückkopplung des Schwingaudions gemacht wird[1]).

[1]) Eine eingehende Theorie des Schwingaudions siehe bei H. G. Möller Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen; experimentelle Untersuchungen bei C. Kuhlmann, Jahrb. f. drahtl. Telegr. **25**, 70 und 95. 1925.

Sachregister.

Namenregister.

Handbuch der Experimentalphysik

Herausgegeben von W. Wien München und F. Harms Würzburg

Bisher erschienen folgende Bände:

Band I: **Meßmethoden und Meßtechnik.** Von Prof. Dr. Ludwig Holborn. **Technik des Experiments.** Von Prof. Dr. E. v. Angerer. 1926. X und 484 Seiten mit 246 Abbildungen. Preis geh. M. 40.—, geb. M. 42.—. Subskript.-Preis: geh. M. 34.—, geb. M. 35.70.

Der sehr vielseitige und mit guten Zeichnungen unterstützte Inhalt macht das Buch sehr empfehlenswert. *Zeitschrift für technische Physik*

Die Schaffung gerade dieses Bandes war ein sehr glücklicher Gedanke, und die Ausführung ist mustergültig. *Zeitschrift für physikalische Chemie*

Band II: **Mechanik der Massenpunkte und der starren Körper.** Von Prof. Dr. Arthur Haas, Wien. 1926. XIV und 355 Seiten mit 236 Abbildungen. Preis geh. M. 28.—, geb. M. 30.—. Subskript.-Preis geh. M. 23.80, geb. M. 25.50.

... Das Haassche Buch ist ein ausgezeichnetes Lehrbuch der Mechanik für den Experimentalphysiker. Denn es ist leichtverständlich und anschaulich und stellt auch in den schwierigeren Kapiteln — häufig mit überraschendem Lehrgeschick — das Physikalische in den Vordergrund der der Betrachtung. *Zeitschrift für Instrumentenkunde*

Band VI: **Kapillarität und Oberflächenspannung.** Von Prof. Dr. G. Bakker. 1928. XVI und 458 Seiten mit 114 Abbildungen. Preis geh. M. 42.—, geb. M. 44.—. Subskript.-Preis geh. M. 35.50, geb. M. 37.40.

Band XIV: **Kathodenstrahlen.** Von Prof. Dr. P. Lenard und Prof. Dr. A. Becker. **Kanalstrahlen.** Von Prof. Dr. Wilhelm Wien. 1927. XVI und 788 Seiten mit 482 Abbildungen. Preis geh. M. 70.—, geb. M. 72.—. Subskript.-Preis geb. M. 59.50, geh. M. 61.20.

Jeder, der als Forscher oder Lehrer sich über die Kathoden- oder Kanalstrahlen näher unterrichten möchte, wird mit größtem Gewinn zu dem Buche greifen, das übersichtlich, klar und trotz aller Ausführlichkeit in Kürze das riesige Gebiet schildert, welches so recht eine Errungenschaft der modernsten Physik ist. *Zeitschrift für physikalische Chemie*

Band XXI: **Anregung der Spektren.** Von Prof. Dr. Georg Joos. Seite 1—204. **Apparate und Methoden der Spektroskopie.** Von Prof. Dr. E. v. Angerer. Seite 205—396. **Starkeffekt.** Von Prof. Dr. J. Stark. Seite 399—458. (XVI und 562 Seiten mit 164 Abbildungen.) Preis geh. M. 47.—, geb. M. 49.—, Subskript.-Preis geh. M. 39.95, geb. M. 41.65.

... In Anbetracht seiner geschlossenen und lichtvollen Darstellung, der Bevorzugung des Experimentellapparativen und der Beschränkung theoretischer Auseinandersetzungen auf das prinzipiell Wichtige ist der Band als erfreuliche Neuerscheinung anzusprechen. *Zeitschrift für technische Physik*

Band XXIII, 1. Teil: **Phosphoreszenz und Fluoreszenz.** Von Prof. Dr. P. Lenard, Dr. F. Schmidt und Prof. Dr. R. Tomascheck. XXIII und 741 Seiten mit 162 Abbildungen. Preis geh. M. 69.—, geb. M. 71.—. Subskript.-Preis geh. M. 58.65, geb. M. 60.35.

Soeben erschien:

Band VIII: **Dispersion und Absorption.** Von Prof. George Jaffé. **Medien mit veränderlichem Brechungsindex und Lichtzerstreuung.** Von Prof. Richard Gans. VIII und 430 Seiten mit 78 Abbildungen. Preis brosch. M. 39.—, geb. M. 41.—.

Band XII: **Kristallographische und strukturtheoretische Grundbegriffe.** Von Prof. P. Niggli. XII und 317 Seiten mit 131 Abbildungen. Preis brosch. M. 30.50, geb. M. 32.50.

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG


G. E. STECHERT & Co.
(ALFRED HAFNER)
NEW YORK

